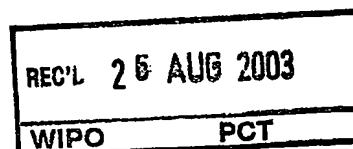


#2



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 11 767.9

Anmeldetag: 18. März 2003

Anmelder/Inhaber: H.C. Starck GmbH, Goslar/DE

Bezeichnung: Lumineszierende konjugierte Polymere und deren
Anwendung in elektrolumineszierenden Anordnungen

IPC: C 09 K, H 05 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Stsch

BEST AVAILABLE COPY

Lumineszierende konjugierte Polymere und deren Anwendung in
elektrolumineszierenden Anordnungen.

5 Die Erfindung betrifft lumineszierende konjugierte Polymere, deren Emission eine Kombination von Fluoreszenz der Polymerkette und Phosphoreszenz kovalent gebundener Metallkomplexe ist, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Anwendung in elektrolumineszierenden Anordnungen.

10 Die organischen Elektrolumineszenz (EL)-Anordnungen enthalten in der Regel neben der Licht-emittierenden Schicht eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungstransportverbindungen. Der prinzipielle Aufbau in der Reihenfolge der Schichten ist wie folgt:

- | | | |
|----|----|-------------------------------------|
| 15 | 1 | Träger, Substrat |
| | 2 | Basiselektrode |
| | 3 | Löcher-injizierende Schicht |
| | 4 | Löcher-transportierende Schicht |
| | 5 | Licht-emittierende Schicht |
| 20 | 6 | Löcherblockierende Schicht |
| | 7 | Elektronen-transportierende Schicht |
| | 8 | Elektronen-injizierende Schicht |
| | 9 | Topielektrode |
| | 10 | Kontakte |
| 25 | 11 | Umhüllung, Verkapselung. |

Die Schichten 1 bis 11 stellen die elektrolumineszierende Anordnung dar.

Die Schichten 3 bis 7 stellen das elektrolumineszierende Element dar.

30 Dieser Aufbau beschreibt den allgemeinsten Fall und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so dass eine Schicht mehrere Auf-

gaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordnung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen - inklusive der Emission von Licht - erfüllt.

5 Der Aufbau von Mehrschichtsystemen in LEDs kann durch Aufdampfverfahren (engl.: „Chemical Vapour deposition“, CVD), bei denen die Schichten sukzessive aus der Gasphase aufgebracht werden, oder durch Gießverfahren erfolgen. Die Aufdampfverfahren werden in Verbindung mit der Lochmaskentechnik zur Fabrikation von strukturierten LEDs benutzt, die als Emitter organische Moleküle benutzen.
10 Solche Gasphasenprozesse, die im Vakuum durchgeführt werden müssen und nicht kontinuierlich betrieben werden können, sind jedoch teuer und zeitaufwändig. Applikationsprozesse aus Lösung, wie Gießen (z.B. spin-coating) und Druckprozesse aller Art (Inkjet, Flexo-, Siebdruck etc.), sind aufgrund der höheren Prozessgeschwindigkeiten, des geringeren apparativen Aufwands und der damit verbundenen
15 Kostenersparnis generell bevorzugt. Der Drucktechnik, insbesondere der Tintenstrahltechnik, zum Strukturieren von polymeren Emittern wird momentan große Aufmerksamkeit gewidmet (Yang et al. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72 (21), 2660; WO 99/54936).

20 Insbesondere weiße organische Leuchtdioden, d.h. solche die weißes Licht emittieren, finden zunehmend Interesse als kostengünstige Hinterleuchtung von Flüssigkristall-Bildschirmen, als flächige Beleuchtungsquellen, oder zur Herstellung vollfarbiger Displays durch die Kombination mit Farbfiltern.

25 Es gibt verschiedene Möglichkeiten und Konzepte um weißes Licht mit organischen Leuchtdioden zu erzeugen. Weißes Licht entsteht durch additive Farbmischung der drei Primärfarben Rot, Grün und Blau, oder kann durch Mischen von Komplementärfarben, wie z.B. von blauem und gelbem Licht, erzeugt werden. Leuchtdioden erscheinen dann weiß, wenn sie eine sehr breite und gleichmäßige
30 Emission über den gesamten sichtbaren Spektralbereich von 400 bis 800 nm zeigen.

Diese Emission lässt sich in der Regel nicht mit einem einzigen Emittmaterial realisieren, weshalb Mischungen verschiedenfarbiger Emittmaterialien (Komponenten) eingesetzt werden müssen. Dabei hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Aufbau der Leuchtdioden so zu wählen, dass die einzelnen Emittmaterialien in verschiedenen Schichten voneinander getrennt sind, um die gleichzeitige und separierte Emission der verschiedenfarbigen Emitt zu erreichen. Ohne diese Separierung finden meist nur schwierig kontrollierbare Energietransferprozesse z.B. zwischen blauem und grünem bzw. rotem Emitt statt, was den blauen Anteil vermindert und den roten Anteil erhöht (z.B. EP-A 1 182 244). Jedoch ist auch die Separierung der Emitt in verschiedenen Schichten nicht trivial, da gewährleistet sein muss, dass die Ladungsträgerrekombination als Voraussetzung für Emission in jeder Schicht effizient und ausgewogen stattfindet. Das führt zu komplizierten Mehrschichtstrukturen, die zusätzliche Zwischenschichten (z.B. zur Lokalisierung der Anregungszustände in der jeweiligen Schicht) enthalten (US-A 6.447.934) und deshalb für die Massenfertigung teuer und wenig attraktiv sind.

Es wurden weiße polymere Leuchtdioden beschrieben, die ein blau-emittierendes Polymer, z.B. Polyfluoren oder Polyvinylcarbazol, und einen geeigneten roten oder orangen Dotier-Farbstoff enthalten. Die Dotierkonzentrationen müssen ganz exakt eingestellt werden und betragen oft nur Bruchteile eines Prozents (Kido et al., Applied Physics Letters 1995, 67(16), 2281). Bei Dotierung besteht immer die Gefahr der Verringerung der Langzeitstabilität aufgrund von Entmischung, Kristallisation und/oder Migration der niedermolekularen Dotierstoffe in der Emitterschicht.

Die Wahl mehrerer Emittkomponenten hat einen weiteren gravierenden Nachteil, das sogenannte „differential-aging“ der einzelnen Emittkomponenten, d.h. das unterschiedlich starke und schnelle Ausbleichen der individuellen Emitt, was eine Farbortverschiebung weg vom Weißpunkt - oft auch als Unbuntpunkt bezeichnet - zur Folge hat.

Viele der bislang bekannten weißen Leuchtdioden zeigen eine Abhängigkeit des Farborts von der angelegten Spannung und Helligkeit, da verschiedene Emitterkomponenten verwendet werden, die jeweils unterschiedliche Strom-Spannungs-Helligkeits Charakteristika haben.

In der Literatur wurden bislang nur zwei Beispiele auf Basis von polymeren weißen Einkomponenten Emittermaterialien beschrieben:

Lee et al., Applied Physics Letters 2001, 79(3), 308 beschreiben ein Copolymer mit Oxadiazol, Phenylen-vinyl und Alkylether-Einheiten, das in einer Einschicht Leuchtdiode weißes Licht emittiert. Die maximale Effizienz beträgt nur 0,071 cd/A, die Betriebsspannungen sind sehr hoch, der Stromfluß gering und die Leuchtdiode zeigt eine große Abhängigkeit des Farborts von der Spannung (12V blau-grün, 20V fast weiß). Zhan et al., Synthetic Metals 2001, 124, 323 untersuchten ein Copolymer aus Diethinylfluoren und Thiophen-Einheiten, das in einem Zweischichtaufbau (Kupferphthalocyanin-Lochinjektionsschicht und Polymer-Emitterschicht) weißes Licht emittiert. Die externe Quanteneffizienz beträgt nur 0,01%, eine Elektrolumineszenz ist erst ab einer Spannung von 11V nachweisbar und der Stromfluss durch das Device ist gering (23,7 mA/cm² bei 19V). Beide Beispiele sind aufgrund ihrer geringen Effizienzen und unbefriedigenden Strom-Spannungs-Helligkeits Charakteristik für einen technischen Einsatz ohne Relevanz.

Die Aufgabe bestand daher darin, Einkomponenten-Emittermaterialien bereitzustellen, die weißes Licht emittieren und aus Lösung verarbeitbar sind. Diese sollten bevorzugt schon im einfachen Deviceaufbau, beispielsweise im Zweischichtaufbau (Lochinjektions- und Emitterschicht), effiziente weiße Emission zeigen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass lumineszierende Polymere, die Fluoreszenz in der konjugierten Hauptkette zeigen und mindestens einen phosphoreszierenden Metallkomplexes kovalent gebunden enthalten, weißes Licht emittieren und aus Lösung verarbeitbar sind.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit lumineszierende Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine konjugierte Hauptkette besitzen und wenigstens einen Metallkomplex kovalent gebunden enthalten, wobei die Lumineszenz eine Kombination aus der Fluoreszenz der konjugierten Hauptkette und der Phosphoreszenz des oder der kovalent gebundenen Metallkomplexe(s) ist.

10 Dabei bedeutet konjugiert im Sinne der Erfindung, dass die Hauptkette der Polymere entweder vollständig konjugiert oder teilweise konjugiert sein kann. Vorteilhaft für einen guten Ladungsträgertransport ist eine große Konjugationslänge in der Hauptkette, weshalb Polymere mit einer solchen Konjugationslänge, insbesondere Polymere mit vollständig konjugierter Hauptkette, bevorzugt sind.

15 Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere sind vorzugsweise unverzweigt, was im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sie teilweise lediglich kurze Seitenketten enthalten können, welche der kovalenten Anknüpfung der phosphoreszierenden Metallkomplexe dienen, jedoch keine Wachstumsstellen des Polymers und somit keine Verzweigungen sind.

20 Die erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymere zeigen Elektrolumineszenz, d.h. lumineszieren - beispielsweise im OLED - durch elektrische Anregung. Sie können aber außerdem optisch zur Lumineszenz angeregt werden.

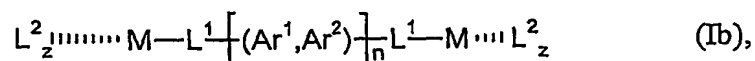
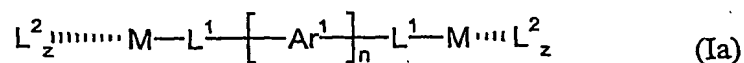
25 Die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere emittieren bevorzugt weißes Licht. Unter weißem Licht im Sinne der Erfindung ist Licht zu verstehen, das durch einen Farbort im Chromatizitätsdiagramm gemäß CIE 1931 (Commission Internationale de l'Eclairage) definiert ist, wobei für die Farbkoordinate x Werte von 0,20 bis 0,46 und unabhängig von x für die Farbkoordinate y Werte von 0,20 bis 0,46 stehen können. D.h. unter weißem Licht im Sinne der Erfindung ist weißes oder
30 weiß-ähnliches Licht mit einem Farbort, definiert durch die Farbkoordinaten $x = 0,33 \pm 0,13$ und $y = 0,33 \pm 0,13$ im Chromatizitätsdiagramm gemäß CIE 1931, wobei x

und y unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Werte von 0,20 bis 0,46 stehen können. Die für die Farbkoordinaten angegebenen Wertebereiche sind kontinuierliche Wertebereiche. Besonders bevorzugt emittieren die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere weißes Licht das durch einen Farbort im Chromatizitätsdiagramm gemäß CIE 1931 definiert ist, wobei für die Farbkoordinate x Werte von 0,28 bis 0,38 und unabhängig von x für die Farbkoordinate y Werte von 0,28 bis 0,38 stehen können.

Das emittierte Licht ist im Sinne der Erfindung eine Kombination aus der Fluoreszenz der konjugierten Hauptkette und der Phosphoreszenz des oder der kovalent gebundenen Metallkomplexe(s), deren emittiertes Licht jeweils einzeln betrachtet in der Farbe verschieden von weiß sein kann und dies bevorzugt auch ist. Erst die additive Farbmischung beispielsweise von emittiertem Licht der Primärfarben Rot, Grün und Blau oder einer Mischung von Komplementärfarben lässt das emittierte Licht in Summe weiß erscheinen.

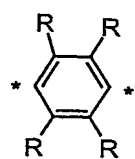
Bevorzugt Gegenstand der Erfindung sind lumineszierende Polymere, worin der oder die Metallkomplex(e), die gleich oder verschieden sein können, kovalent an die Kettenenden der konjugierten Hauptkette gebunden sind.

Besonders bevorzugt sind dies lumineszierende Polymere, die eine Struktur der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) besitzt

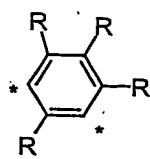


wobei

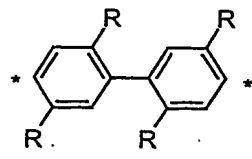
Ar¹ für gegebenenfalls substituierte Phenyleneinheiten (IIa) oder (IIb), Biphenyleneinheiten (IIc), Fluorenyleneinheiten (IId), Dihydroindenofluorenyleneinheiten (IIe), Spirobifluorenylen (IIf), Dihydrophenanthryleneinheiten (IIg) oder Tetrahydropyrenyleneinheiten (IIh) steht,



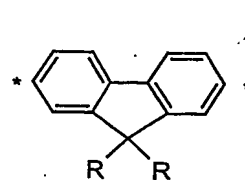
(IIa)



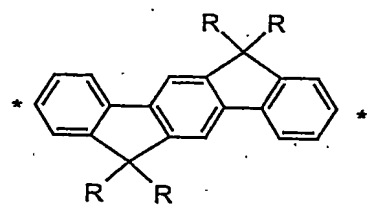
(IIb)



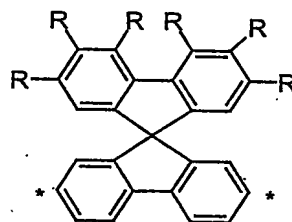
(IIc)



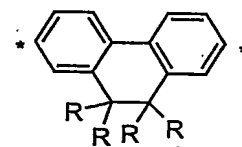
(IId)



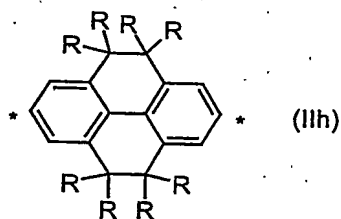
(IIe)



(IIf)

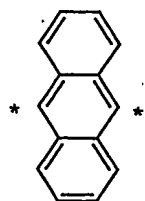


(IIg)

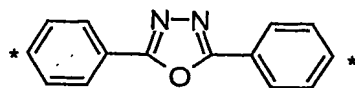


(IIh)

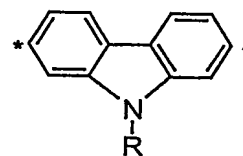
Ar² von Ar¹ verschieden ist und für Einheiten ausgewählt aus (IIa) bis (IIq) steht,



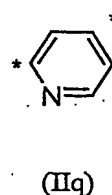
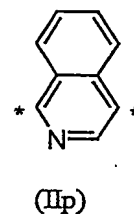
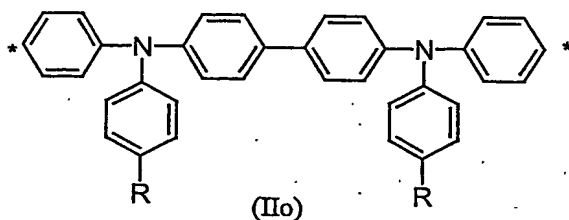
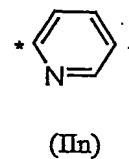
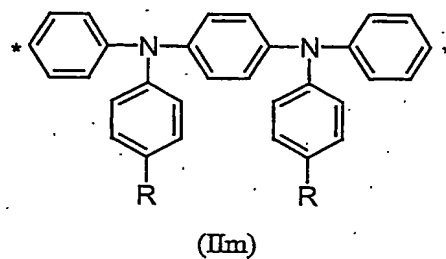
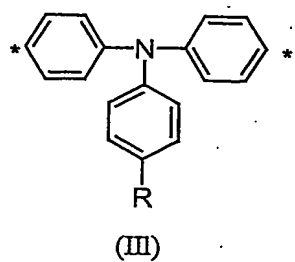
(IIIi)



(IIIj)

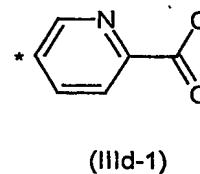
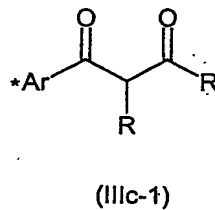
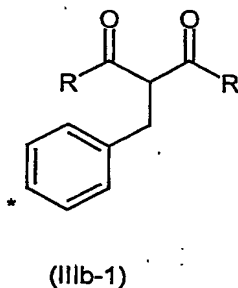
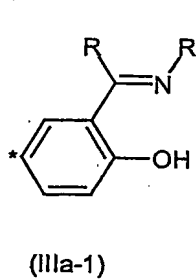


(IIIk)



L^1 und L^2 jeweils gleich oder verschieden sind und

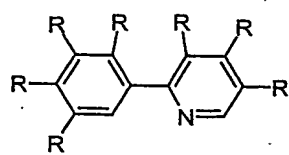
L^1 ein Ligand der Formeln (IIIa-1) bis (IIId-1) ist,



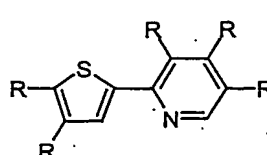
worin

Ar für gegebenenfalls substituierte Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Thienylen und Fluorenylen Einheiten steht,

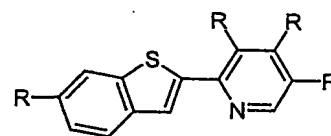
L^2 unabhängig von L^1 ein Ligand ausgewählt aus Einheiten der Formeln (IVa-1) bis (IVy-1) ist,



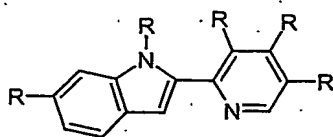
(IVa-1)



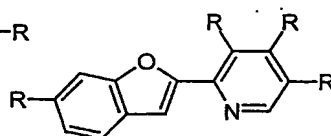
(IVb-1)



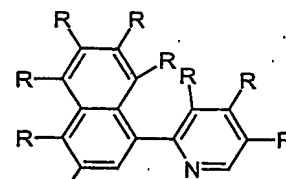
(IVc-1)



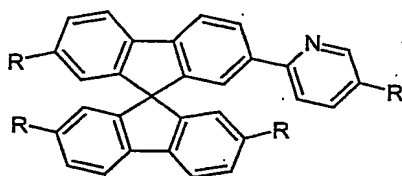
(IVd-1)



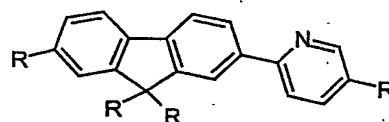
(IVe-1)



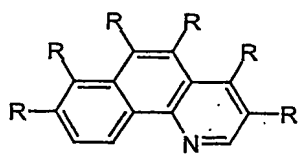
(IVf-1)



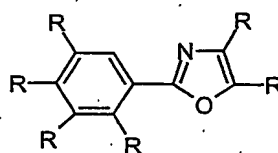
(IVg-1)



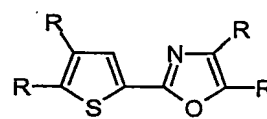
(IVh-1)



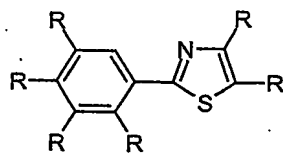
(IVi-1)



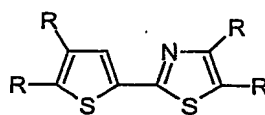
(IVj-1)



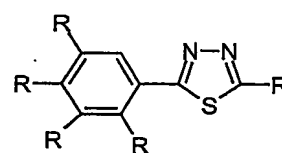
(IVk-1)



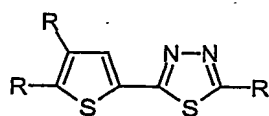
(IVl-1)



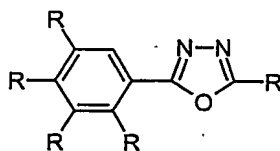
(IVm-1)



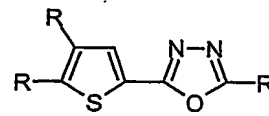
(IVn-1)



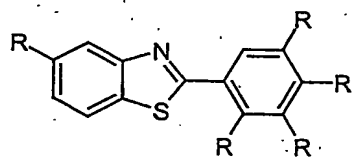
(IVo-1)



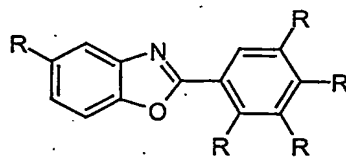
(IVp-1)



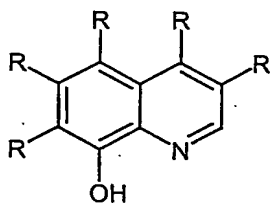
(IVq-1)



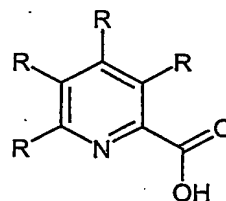
(IVr-1)



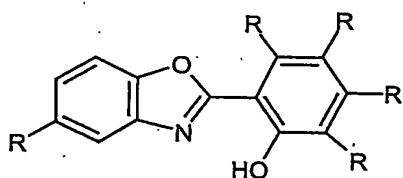
(IVs-1)



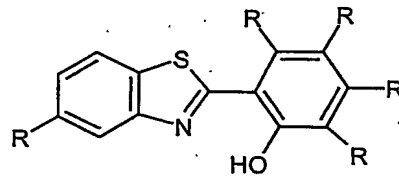
(IVt-1)



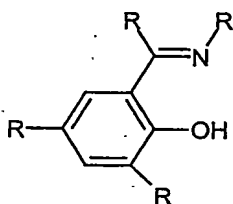
(IVu-1)



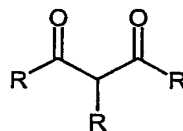
(IVv-1)



(IVw-1)



(IVx-1)



(IVy-1)

die Liganden L^1 und L^2 das Metall M chelatartig komplexieren,

M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II) oder Rhodium(III) steht,

5

n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000, bevorzugt von 10 bis 5000, besonders bevorzugt von 20 bis 1000, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 500 steht,

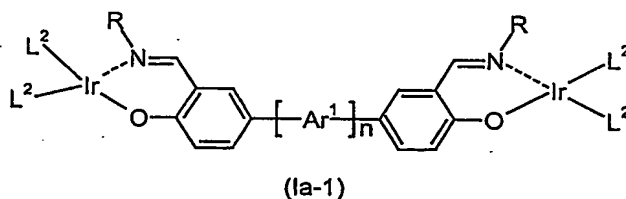
z für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und

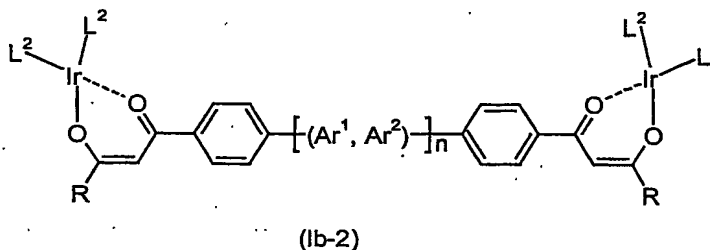
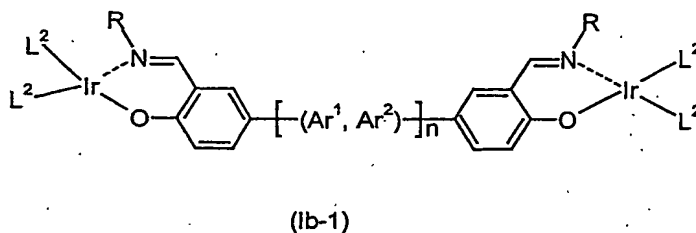
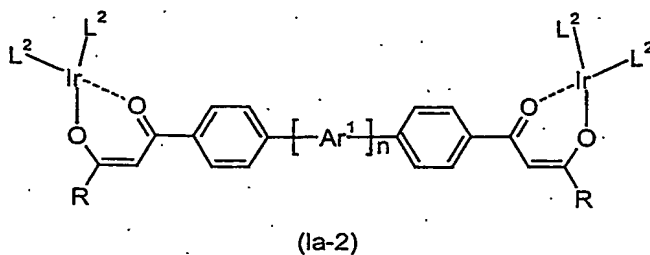
R gleiche oder verschiedene Reste sind und unabhängig voneinander für H, F, CF₃, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte C₅-C₂₀-Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen.

Unter n ist in den allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) und im Folgenden die mittlere Anzahl von Wiederholungseinheiten zu verstehen, da die lumineszierenden Polymere bevorzugt eine Molmassenverteilung besitzen.

Bei Koordination an das Metallzentrum kann aus den oben aufgeführten Ligandeneinheiten L¹ oder L² an den entsprechenden Koordinationstellen gegebenenfalls die Abspaltung von H erfolgen, so dass dann L¹ in den erfindungsgemäßen phosphoreszierenden konjugierten Polymeren die oben aufgeführte Struktur ohne diese gegebenenfalls abgespaltenen H-Atome beschreibt. Dies kann insbesondere bei Koordination über Kohlenstoff-Koordinationsstellen und Sauerstoff-Koordinationsstellen aus ursprünglichen Hydroxygruppen der Fall sein.

Ganz besonders bevorzugt sind dies lumineszierende Polymere, die eine Struktur der allgemeinen Formeln (Ia-1) bis (Ib-2) besitzen,





worin

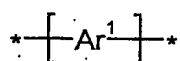
R für eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe steht und

n, Ar¹, Ar² und L² die oben genannte Bedeutung haben.

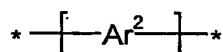
Dabei sind die allgemeinen Formeln (Ib-1) und (Ib-2) im Sinne der Erfindung so zu verstehen, dass Ar¹ und Ar² verschieden sind und eine Copolymerkette bilden, welche alternierend, blockartig oder statistisch verteilt Wiederholungseinheiten -Ar¹- und -Ar²- enthält, wobei die Copolymerkette die Wiederholungseinheit -Ar¹- zu einem prozentualen Anteil von 0,1 bis 99,9 % und die Wiederholungseinheit -Ar²- zu einem prozentualen Anteil von 0,1 bis 99,9 % enthalten kann mit der Maßgabe, dass beide Anteile addiert 100 % ergeben. Die Gesamtanzahl aller Wiederholungseinheiten -Ar¹- und -Ar²- im Polymeren ist n.

Ebenfalls bevorzugt Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lumineszierende Polymere, worin der oder die Metallkomplex(e), die gleich oder verschieden sein können, kovalent an die konjugierte Hauptkette gebunden sind.

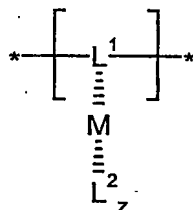
- 5 Besonders bevorzugt sind dies lumineszierende Polymere, die n wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln (Ic-1) und (Id) oder (Ic-1), (Ic-2) und (Id) enthalten,



(Ic-1)



(Ic-2)

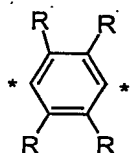


(Id)

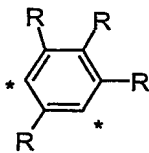
wobei

15

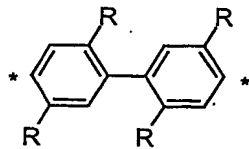
Ar^1 für gegebenenfalls substituierte Phenyleneinheiten (IIa) oder (IIb), Biphenyleneinheiten (IIc), Fluorenyleneinheiten (IId), Dihydroindenofluorenyleneinheiten (IIe), Spirobifluorenylen (IIf), Dihydrophenanthryleneinheiten (IIg) oder Tetrahydropyrenyleneinheiten (IIh) steht,



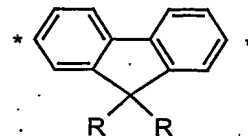
(IIa)



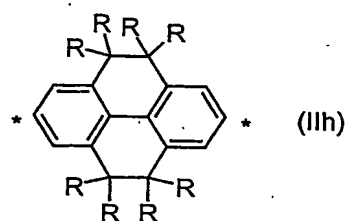
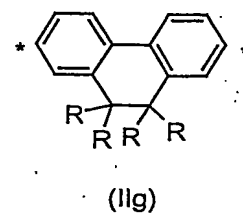
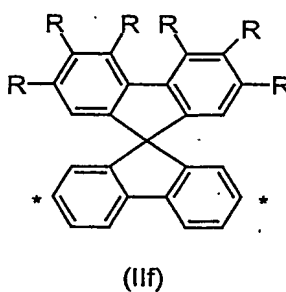
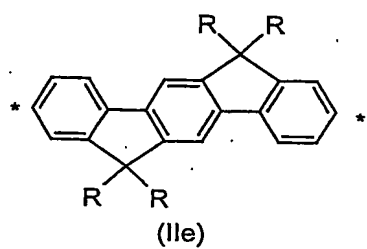
(IIb)



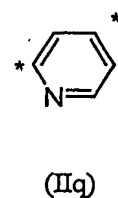
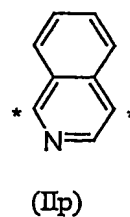
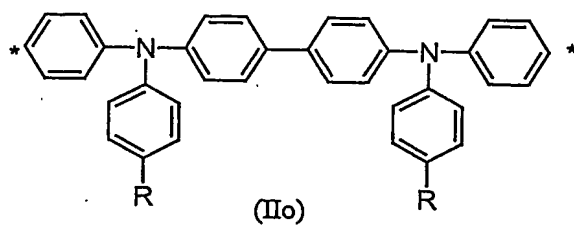
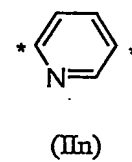
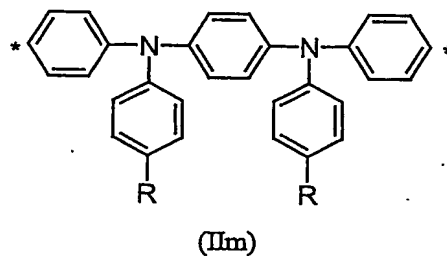
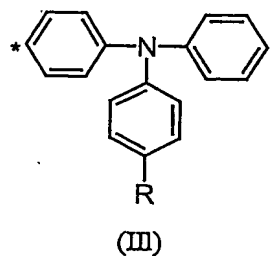
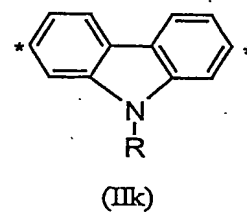
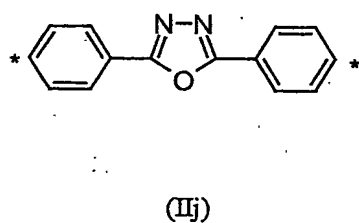
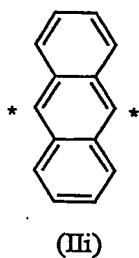
(IIc)



(IId)

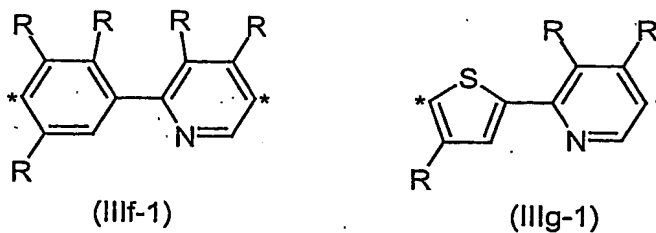
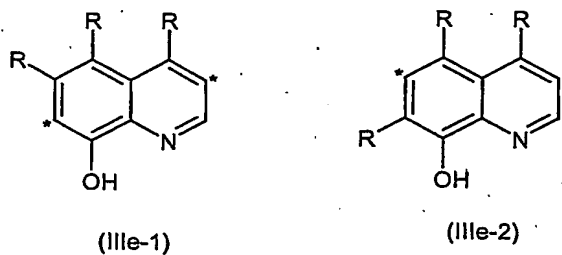
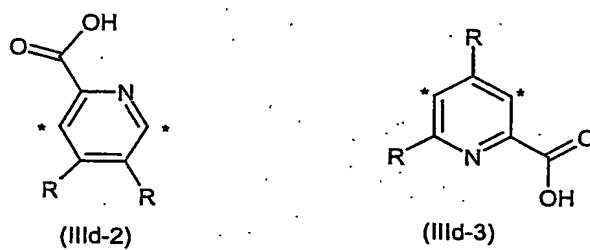
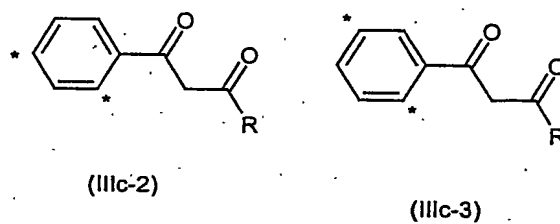
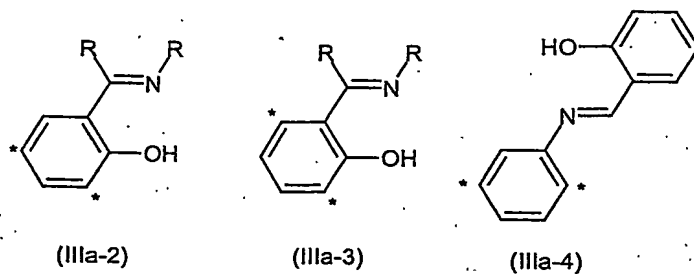


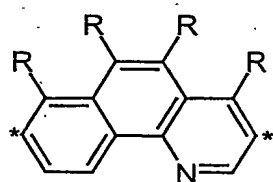
Ar^2 von Ar^1 verschieden ist und für Einheiten ausgewählt aus (IIa) bis (IIq) steht,



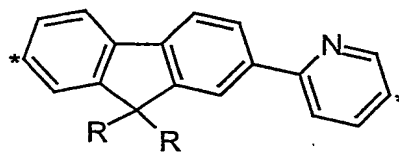
L^1 und L^2 jeweils gleich oder verschieden sind und

L^1 ein Ligand der Formel (IIIa-2) bis (IIIi-1) ist,



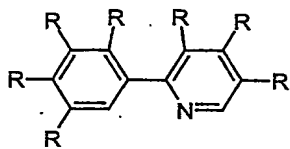


(IIIh-1)

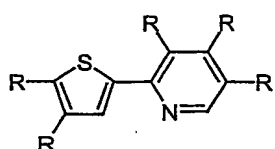


(IIIi-1)

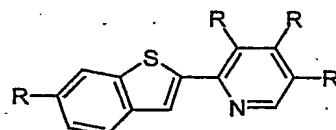
L^2 unabhängig von L^1 ein Ligand ausgewählt aus Einheiten der Formeln (IVa-1) bis (IVy-1) ist,



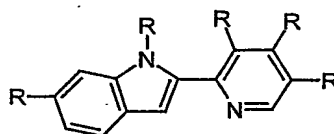
(IVa-1)



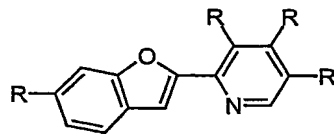
(IVb-1)



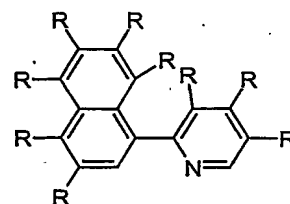
(IVc-1)



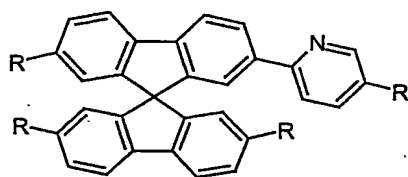
(IVd-1)



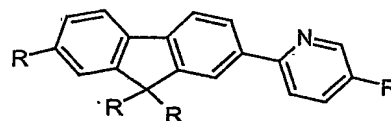
(IVe-1)



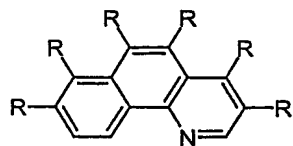
(IVf-1)



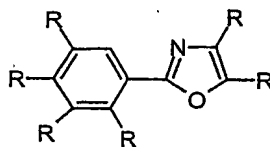
(IVg-1)



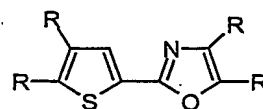
(IVh-1)



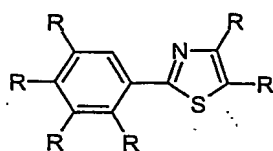
(IVi-1)



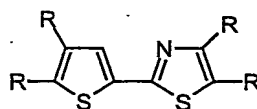
(IVj-1)



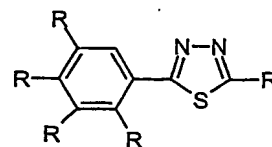
(IVk-1)



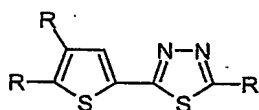
(IVl-1)



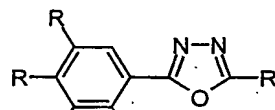
(IVm-1)



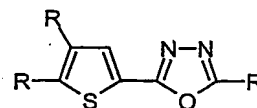
(IVn-1)



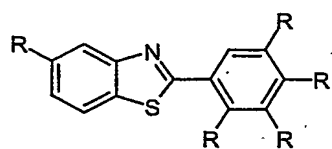
(IVo-1)



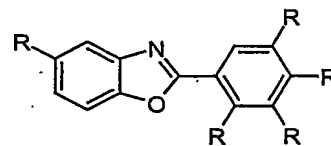
(IVp-1)



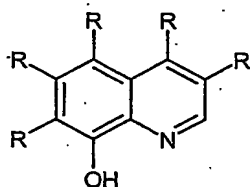
(IVq-1)



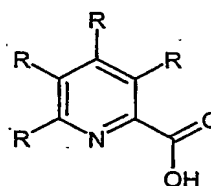
(IVr-1)



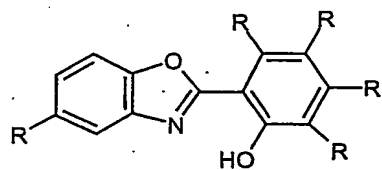
(IVs-1)



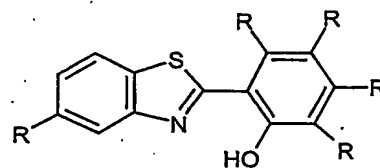
(IVt-1)



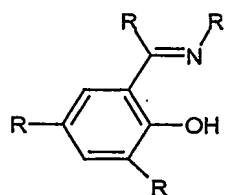
(IVu-1)



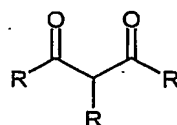
(IVv-1)



(IVw-1)



(IVx-1)



(IVy-1)

die Liganden L^1 und L^2 das Metall M chelatartig komplexieren,

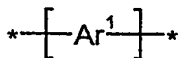
M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II) oder Rhodium(III) steht,

n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000, bevorzugt von 10 bis 5000, besonders bevorzugt von 20 bis 1000, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 500 steht,

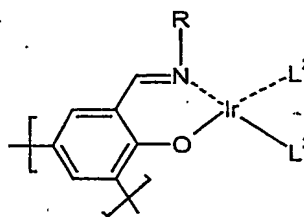
z für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und

R gleiche oder verschiedene Reste sind und unabhängig voneinander für H, F, CF₃, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte C₅-C₂₀-Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C₁-C₃₀-alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen.

Ganz besonders bevorzugt sind dies lumineszierende Polymere, die n wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln (Ic-1) und (Id-1) enthalten,



(Ic-1)



(Id-1)

worin

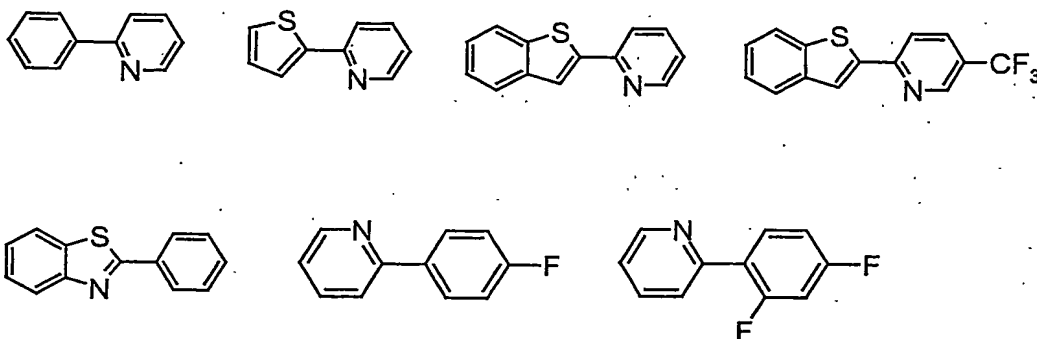
R für eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe steht und

n, Ar¹ und L² die oben genannte Bedeutung haben.

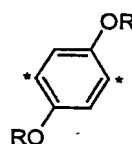
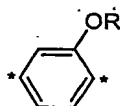
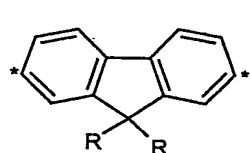
Die Summe der Anzahl der Wiederholungseinheiten (Ic) und (Id), wobei (Ic) im Folgenden für die allgemeinen Formeln (Ic-1) oder (Ic-1) und (Ic-2) steht und (Id) für die allgemeinen Formeln (Id) oder (Id-1) steht, ist n, wobei n für eine ganze Zahl von 3 bis 10000, bevorzugt von 10 bis 5000, besonders bevorzugt von 20 bis 1000, ganz
5 besonders bevorzugt von 40 bis 500 steht, wobei unter n im Sinne der Erfindung immer die mittlere Anzahl der Wiederholungseinheiten zu verstehen ist, da die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere bevorzugt eine Molmassenverteilung besitzen können.

10 Die Wiederholungseinheiten (Ic) und (Id) können alternierend, blockartig oder statistisch verteilt im Polymeren angeordnet sein. Der prozentuale Anteil der Wiederholungseinheiten (Ic) an der Gesamtzahl der Wiederholungseinheiten in einem Polymeren kann von 0,1 bis 99,9 %, bevorzugt von 75,0 bis 99,9 %, sein; der prozentuale Anteil der Wiederholungseinheiten (Id) an der Gesamtzahl der
15 Wiederholungseinheiten in einem Polymeren kann von 0,1 bis 100 %, bevorzugt von 0,1 bis 25 %, sein, mit der Maßgabe, dass beide prozentualen Anteile addiert 100 % ergeben. In bevorzugten Ausführungsformen kann der prozentuale Anteil der Wiederholungseinheiten (Id) an der Gesamtzahl der Wiederholungseinheiten in einem Polymeren von 0,01 bis 15 %, bevorzugt von 0,01 bis 10 %, besonders
20 bevorzugt von 0,01 bis 5 % sein; der prozentuale Anteil der Wiederholungseinheiten (Ic) an der Gesamtzahl der Wiederholungseinheiten in diesen bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymeren kann entsprechend von 85 bis 99,99 %, bevorzugt von 90 bis 99,99 %, besonders
25 bevorzugt von 95 bis 99,99 % sein, ebenfalls mit der Maßgabe, dass beide prozentualen Anteile addiert 100 % ergeben. Bei den vorangehenden Prozentangaben handelt es sich um Angaben bezogen auf die Stoffmenge (mol-%).

In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere steht L^2 für Liganden ausgewählt aus Einheiten der Formeln



Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind solche erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere, in denen Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander für Einheiten der Formeln



stehen,

worin

R für eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe steht.

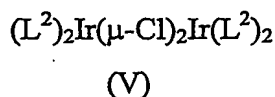
Alle Reste R in den oben aufgeführten Einheiten L^1 , L^2 , Ar^1 , Ar^2 oder Ar^3 können im Sinne der Erfindung in unterschiedlichen dieser Einheiten gleich oder verschieden sein sowie auch innerhalb einer dieser Einheiten gleich oder verschieden sein.

Die mit * gekennzeichneten Positionen aller vorangehenden und folgenden allgemeinen Formeln, auch Verknüpfungspositionen genannt, sind als die Positionen zu verstehen, über die eine Verknüpfung der jeweiligen Einheit zu weiteren gleichen oder verschiedenen Einheiten erfolgen kann.

An den Endgruppen (endständige Verknüpfungspositionen) der erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere sind vorzugsweise entweder über einen Liganden L^1 phosphoreszierende Metallkomplexe angebunden, wie beispielsweise bei

erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymeren mit Strukturen der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib) bzw. (Ia-1), (Ia-2), (Ib-1) oder (Ib-2) oder die freien Verknüpfungspositionen sind vorzugsweise durch H oder Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, beispielsweise bei erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymeren enthaltend Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formeln (Ic) und (Id), abgesättigt.

Daher ist weiterhin Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere, wobei unkomplexierte Ligandpolymere mit Iridium(III)-, Platin(II)-, Osmium(II)- oder Rhodium(III)-Precursorkomplexen, vorzugsweise Iridium(III)-Precursorkomplexen, insbesondere solchen der allgemeinen Formel (V),

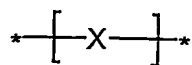


wobei L^2 oben genannte Bedeutung hat,

komplexiert werden.

Dabei ist gegebenenfalls vorher eine Aktivierung der Iridium-Precursorkomplexe der allgemeinen Formel (V) erforderlich, welche beispielsweise durch Rühren mit Silber(I)salzen, insbesondere Silber(I)trifluormethansulfonat, in organischen Lösungsmitteln oder -gemischen, beispielsweise Dichlormethan und/oder Acetonitril, erfolgt. Eine solche Aktivierung ist beispielsweise dann erforderlich, wenn der Ligand L^2 das Übergangsmetall chelatartig sowohl über Kohlenstoff- als auch über Stickstoff-Koordinationsstellen komplexiert.

Unkomplexierte Ligandpolymere sind alle Polymere enthaltend Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (Ic) und/oder (F),



5

(F)

wobei X die oben genannte Bedeutung von Ar¹, Ar² oder die oben genannte Bedeutung von L¹ gemäß Definition für die allgemeine Formel (Id) oder Kombinationen daraus haben kann und die Summe der Anzahl der Wiederholungseinheiten (Ic) und/oder (F) gleich n ist, wobei n die oben genannte Bedeutung hat. Die unkomplexierten Ligandpolymere können an den Kettenenden jeweils mit einem Liganden L¹ gemäß Definition für die allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib) funktionalisiert oder durch H oder Aryl abgesättigt sein.

10

15

Dieses Verfahren bietet weiterhin den Vorteil, auf einfache Weise durch die Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses von Ligandpolymer zu Übergangsmetall-Precursorkomplex, insbesondere Iridium-Precursorkomplex, den Übergangsmetallanteil, insbesondere Iridiumanteil, im Polymer zu variieren.

20

Die Synthesen der Iridium-Precursorkomplexe sind in der Literatur beschrieben, z.B. S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647-6653, bzw. WO 01/41512 A1. Die Synthesen der Ligandenpolymere können analog den in der Literatur beschriebenen Beispielen, z.B. T. Yamamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10389-10399, T. Yamamoto et al., *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223 und R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1099-1103, hergestellt werden.

25

30

Die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere sind einer Applikation aus Lösung zugänglich, und besitzen gegenüber Mischungen von Polymeren und niedermolekularen Dotierstoffen oder Mischungen verschiedenfarbiger

Emittermaterialien den Vorteil, dass sie in einem Schritt ohne zusätzliches Dotieren oder Mischen (blending) aufgebracht werden können. Die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere haben des Weiteren den Vorteil, dass sich Polymer und phosphoreszierender Metallkomplex nicht entmischen können und der Metallkomplex dadurch nicht kristallisieren kann. Derartige Entmischungs- und Kristallisationsprozesse wurden kürzlich für Blendsysteme bestehend aus Polymer und zugemischten niedermolekularen Iridiumkomplexen beschrieben (Noh et al., Journal of Chemical Physics 2003, 118(6), 2853-2864).

Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere, sich als weiße Einkomponenten Emittermaterialien eignen. Die erfindungsgemäßen weißen Emitter sind dadurch gekennzeichnet, dass sie in spektral unterschiedlichen Bereichen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzanteile besitzen. Sie bieten den Vorteil schon bei geringen Betriebs- und Anschaltspannungen zu emittieren sowie gute Strom-Spannungs-Helligkeits-Charakteristiken zu zeigen und erzeugen schon im Zweischicht Dioden-Aufbau (Lochinjektions- und Emitterschicht) weißes Licht mit hoher Effizienz.

Die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere eignen sich daher besonders gut zur Verwendung als Emittermaterialien in lichtemittierenden Bauteilen, beispielsweise organischen bzw. polymeren LEDs, Laser-Dioden, in Anzeigen, Displays (TV, Computermonitor), zur Hinterleuchtung von LCDs und Uhren, als Beleuchtungselemente, in Flächenstrahlern, als Werbe- und Hinweisschilder, in mobilen Kommunikationsgeräten, in Anzeigen für Haushaltsgeräten (z.B. Waschmaschine, Kühlschrank, Staubsauger, etc.), im Automobilbereich zur Innenraumbeleuchtung und Beleuchtung von Armaturen, oder als integrierte Anzeigen in Verschleißsystemen, etc. verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere eignen sich besonders gut zur Verwendung als weiße Emittermaterialien in lichtemittierenden Bauteilen, wie weißen organischen Leuchtdioden, z.B. als kostengünstige Hinterleuchtung von

Flüssigkristall-Bildschirmen, als flächige Beleuchtungsquellen, oder zur Herstellung vollfarbiger Displays durch die Kombination mit Farbfiltern.

5 Ebenfalls erfindungsgemäß ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere als Emmitter in lichtemittierenden Bauteilen.

10 Gegenüber niedermolekularen Emittmaterialien besitzen sie diesbezüglich den Vorteil, dass Löschprozesse, die zum Absinken der externen Quanteneffizienz führen, vermieden werden. Diese treten bei niedermolekularen Emittern mit steigender Iridium-Konzentration (lokaler Anhäufung) vermehrt durch Migrationsprozesse auf. In den erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymeren sind die Iridium-Komplexe durch die kovalente Anknüpfung an das Polymer Migrationsprozessen nicht mehr zugänglich.

15 Die erfindungsgemäßen weißen Emmitter besitzen weiterhin den Vorteil, dass sie als Einkomponenten Emmitter die eingangs beschriebenen Nachteile der Energietransferprozesse und des „differential-aging“ (unterschiedlich starkes und schnelles Ausbleichen individueller Emmitter) nicht zeigen, weshalb mit einer Farbortverschiebung weg vom Weißpunkt, auch Unbuntpunkt genannt, bei längerer Betriebszeit nicht zu rechnen ist. Des Weiteren zeigen die erfindungsgemäßen
20 weißen Emmitter keine für das Auge wahrnehmbare Abhängigkeit des Farborts des emittierten Lichtes von der angelegten Spannung.

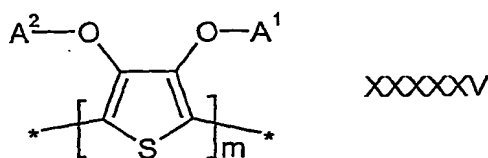
25 Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind elektrolumineszierende Anordnungen, die wenigstens ein erfindungsgemäßes lumineszierenden Polymer enthalten. Das erfindungsgemäße lumineszierenden Polymer dient als lichtemittierendes Material.

30 Dabei bietet die Verwendung der erfindungsgemäßen lumineszierenden Polymere als lichtemittierendes Material den Vorteil gegenüber bekannten niedermolekularen lichtemittierenden Materialien, dass nicht zwingend zusätzliche Komponenten, wie

z.B. Binder, Matrix-Materialien oder Ladungstransportverbindungen, in der lichtemittierenden Schicht benötigt werden, wobei diese zusätzlichen Komponenten allerdings dennoch enthalten sein können.

- 5 Bevorzugt Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind elektrolumineszierende Anordnungen, die zusätzlich eine lochinjizierende Schicht enthalten.

Besonders bevorzugt sind dies elektrolumineszierende Anordnungen, worin die lochinjizierende Schicht aus einem neutralen oder kationischen Polythiophen der allgemeinen Formel XXXXXV besteht,



in der

- 15 A^1 und A^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, CH_2OH oder C_6 - C_{14} -Aryl stehen oder zusammen gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{13} -Alkylen oder C_6 - C_{14} -Arylen, bevorzugt C_2 - C_4 -Alkylen, besonders bevorzugt Ethylen, bedeuten, und

- 20 m für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5 000, steht.

Polythiophene der allgemeinen Formel XXXXXV sind in EP-A 0440 957 und EP-A 0 339 340 beschrieben. Eine Beschreibung der Herstellung der verwendeten Dispersionen bzw. Lösungen findet sich in EP-A 0440 957 und DE-A 42 11 459.

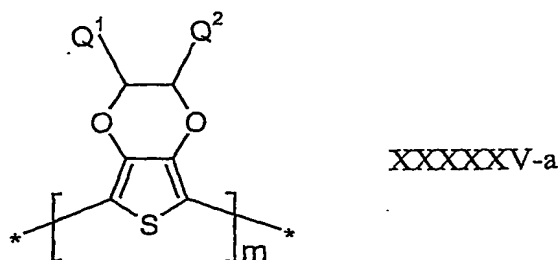
25

Die Polythiophene werden in der Dispersion bzw. Lösung bevorzugt in kationischer Form, wie sie z.B. durch Behandlung der neutralen Thiophene mit Oxidationsmitteln erhalten werden, eingesetzt. Übliche Oxidationsmittel wie Kaliumperoxodisulfat

werden für die Oxidation verwendet. Durch die Oxidation erhalten die Polythiophene positive Ladungen, die in den Formeln nicht dargestellt sind, da ihre Zahl und ihre Position nicht einwandfrei feststellbar sind. Gemäß den Angaben in EP-A 0 339 340 können sie direkt auf Trägern hergestellt werden.

5

Bevorzugte kationische oder neutrale Polyhiophene sind aus Struktureinheiten der Formel XXXXXV-a aufgebaut



10

worin

15

Q¹ und Q² unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₁₈)-Alkyl, vorzugsweise (C₁-C₁₀)-, insbesondere (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, vorzugsweise (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, (C₇-C₁₅)-Arylalkyl, vorzugsweise Phenyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, (C₁-C₁₈)-Alkoxy, vorzugsweise (C₁-C₁₀)-Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, oder (C₂-C₁₈)-Alkyloxyester steht, wobei vorangehend genannte Reste mit mindestens einer Sulfonatgruppe substituiert sein können und

20

m oben genannte Bedeutung hat.

Ganz besonders bevorzugt ist kationisches oder neutrales Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)thiophen.

25

Zur Kompensation der positiven Ladung enthält die kationische Form der Polythiophene Anionen, vorzugsweise Polyanionen.

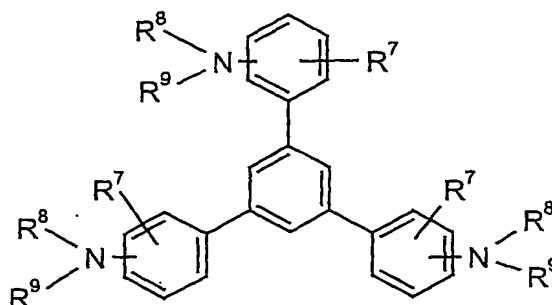
Als Polyanionen dienen vorzugsweise die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäure oder Polymaleinsäuren und polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol, sein.

Besonders bevorzugt ist das Anion der Polystyrolsulfonsäure als Gegenion.

Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1 000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2 000 bis 500 000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z.B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2 (1987), S. 1141 f).

Anstelle der für die Bildung der Dispersionen aus Polydioxothiophenen und Polyanionen erforderlichen freien Polysäuren, kann man auch Gemische aus Alkalisalzen der Polysäuren und entsprechenden Mengen an Monosäuren einsetzen.

Eine gegebenenfalls vorhandene lochleitende Schicht grenzt bevorzugt an die lochinjizierende Schicht und enthält vorzugsweise eine oder mehrere aromatische tertiäre Aminoverbindungen, bevorzugt gegebenenfalls substituierte Triphenylaminverbindungen, besonders bevorzugt Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindungen der Formel XXXXXVI.



XXXXXXVI

in welcher

R^7 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen steht,

R^8 und R^9 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes (C_1 - C_{10})-Alkyl, bevorzugt für (C_1 - C_6)-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, für Alkoxycarbonyl-substituiertes (C_1 - C_{10})-Alkyl, bevorzugt (C_1 - C_4)-Alkoxycarbonyl-(C_1 - C_6)-alkyl, wie beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxycarbonyl-(C_1 - C_4)-alkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl, bevorzugt jeweils gegebenenfalls durch (C_1 - C_4)-Alkyl und/oder (C_1 - C_4)-Alkoxy substituiertes Phenyl-(C_1 - C_4)-alkyl, Naphthyl-(C_1 - C_4)alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Naphthyl, stehen.

Als gegebenenfalls vorhandene Substituenten für die oben genannten Reste sind beispielsweise geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Halogenalkyl-, Halogen-, Alkoxyl- und Sulfonsäurereste zu verstehen.

Besonders bevorzugt stehen R^8 und R^9 unabhängig voneinander für unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl oder jeweils einfach bis dreifach durch Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- und/oder iso-Propoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl.

R^7 steht vorzugsweise für Wasserstoff, (C_1 - C_6)-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, oder Chlor.

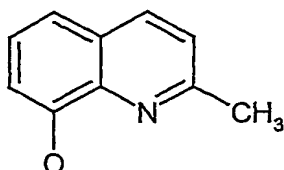
Derartige Verbindungen und deren Herstellung sind in US-A 4 923 774 für den Einsatz in der Elektrophotographie beschrieben. Die Tris-Nitrophenyl-Verbindung kann beispielsweise durch allgemein bekannte katalytische Hydrierung beispielsweise in Gegenwart von Raney-Nickel in die Tris-aminophenyl-Verbindung überführt werden (Houben-Weyl 4/1C, 14-102, Ullmann (4) 13, 135-148). Die Aminoverbindung wird in allgemein bekannter Weise mit substituierten Halogenbenzolen umgesetzt.

10 Neben der tertiären Aminoverbindung können gegebenenfalls weitere Lochleiter, z.B. in Form einer Mischung mit der tertiären Aminoverbindung, zum Aufbau des elektrolumineszierenden Elementes eingesetzt werden. Dabei kann es sich einerseits um eine oder mehrere Verbindungen der Formel XXXXXVI, wobei auch Gemische von Isomeren umfasst werden, andererseits auch um Mischungen von lochtransportierenden Verbindungen anderer Struktur mit Verbindungen von tertiären Aminoverbindungen der allgemeinen Formel XXXXXVI handeln.

Eine Zusammenstellung möglicher lochinjizierender und lochleitender Materialien ist in EP-A 0 532 798 angegeben.

20 Im Falle von Mischungen der aromatischen Amine können die Verbindungen in einem beliebigen Verhältnis eingesetzt werden.

25 Eine gegebenenfalls vorhandene elektronentransportierende Schicht grenzt bevorzugt an die lichtemittierende Schicht und enthält bevorzugt Alq_3 (q = 8-Hydroxychinolinato), Gaq_3 , $Al(qa)_3$, $Ga(qa)_3$ oder einen Galliumkomplex aus der Gruppe $Ga(qa)_2OR^6$, $Ga(qa)_2OCOR^6$ oder $Ga(qa)_2-O-Ga(qa)_2$, wobei R^6 für substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, Aryl, Arylalkyl oder Cycloalkyl und qa für



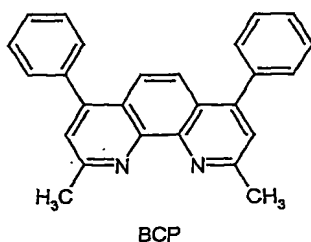
qa

steht.

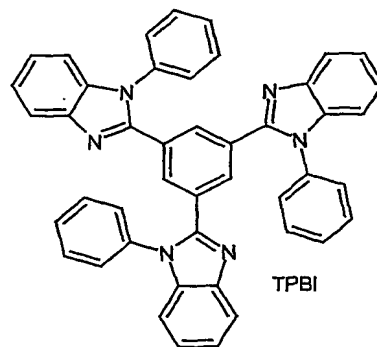
5 Die Herstellung der Galliumkomplexe ist in EP-A 949695 und DE 19812258 beschrieben. Die elektronentransportierende Schicht kann durch Aufdampfprozesse (z.B. Alq_3) oder vorzugsweise aus Lösung durch Spincoaten, Giessen oder Rakeln der beschriebenen gut löslichen Galliumkomplexe appliziert werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol.

10 In einer besonderen Ausführungsform kann die erfindungsgemäße elektrolumineszierende Anordnung zwischen lichtemittierender Schicht und Elektronentransportschicht eine löcherblockierende Schicht enthalten. Vorzugsweise enthält die löcherblockierende Schicht Bathocuproin (BCP) oder TPBI (1,3,5-tris[N-phenylbenzimidazol-2-yl]benzol)

15



BCP



TPBI

20 Die elektroneninjizierende Schicht besteht aus einem Alkalimetallfluorid, Alkalimetalloxid oder einer durch Reaktion mit einem Alkalimetall n-dotierten organischen Verbindung. Vorzugweise enthält die elektroneninjizierende Schicht LiF , Li_2O , Li-Chinolat , etc.

Die sich zwischen lochinjizierender Schicht und Kathode befindlichen Schichten oder Schicht können auch mehrere Funktionen übernehmen, d.h. dass eine Schicht z.B. lochinjizierende, lochtransportierende, elektrolumineszierende (lichtemittierende), löcherblockierende, elektronentransportierende und/oder elektroneninjizierende Substanzen enthalten kann.

Die Topelektrode besteht aus einer leitfähigen Substanz, die transparent sein kann. Vorzugsweise eignen sich Metalle, z.B. Ca, Al, Ag, Au, Mg, In, Sn, etc. oder Legierungen aus zwei oder mehreren dieser Metalle, die durch Techniken wie Aufdampfen, Aufputtern, Platinierung aufgebracht werden können.

Als transparentes Substrat, das mit einer leitfähigen Schicht versehen ist, sind Glas, Dünstglas (flexibles Glas) oder Kunststoffe geeignet. Besonders geeignete Kunststoffe sind: Polycarbonate, Polyester, Copolycarbonate, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyimid, Polyethylen, Polypropylen oder cyclische Polyolefine bzw. cyclische Olefincopolymere, hydrierte Styrolpolymere oder hydrierte Styrolcopolymere.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich um elektrolumineszierende Anordnungen, in denen das elektrolumineszierende Element ein Zweischichtaufbau aus einer lochinjizierenden und lichtemittierenden Schicht ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich um elektrolumineszierende Anordnungen, in denen das elektrolumineszierende Element ein Einschichtaufbau aus lichtemittierenden Schicht ist.

Zur Verhinderung der Degradation, insbesondere durch Luftsauerstoff und Wasser kann die erfindungsgemäße Anordnung mit einem Material mit einer hohen Diffusionsbarriere gegenüber Sauerstoff und Wasser gekapselt sein. Als Materialien eignen sich Dünstglas (Firma Schott Displayglas), Polymerlaminatsysteme die mit

Metalloxiden oder -nitriden bedampft sein können (SiO_x , Al_2O_3 , MgO , Si_xN_y etc.; Polyvinylalkohol, Aclar®, Polyvinylidendifluorid, etc.).

5 Die Licht-emittierende Schicht kann neben den in der Erfindung beschriebenen lumineszierenden Polymeren weitere lumineszierende und/oder dem Fachmann bekannte leitfähige Polymere als Blend enthalten zur Verbesserung der Filmbildungseigenschaften, zur Anpassung der Emissionsfarbe und/oder zur Beeinflussung der Ladungsträgertransporteigenschaften. Die Blendpolymere werden üblicherweise in einer Menge bis zu 95, vorzugsweise bis zu 80 Gew.-% eingesetzt.

10 Die elektrolumineszierenden Anordnungen emittieren beim Anlegen einer Gleichspannung im Bereich von 1 bis 100 Volt Licht von Wellenlängen von 200 bis 2000 nm, bevorzugt von 400 bis 800 nm. Zusätzliche Emission in anderen Spektralbereichen wird hiermit nicht ausgeschlossen, hat aber keinen Einfluss auf die für das Auge wahrnehmbare Farbe des in Summe emittierten Lichtes.

15 Die erfindungsgemäßen elektrolumineszierenden Anordnungen können beispielsweise als Laser-Dioden in Anzeigen, Displays (TV, Computermonitor), zur Hinterleuchtung von LCDs und Uhren, als Beleuchtungselemente, in Flächenstrahlern, als Hinweisschilder, in mobilen Kommunikationsgeräten, in Anzeigen für Haushaltsgeräten (z.B. Waschmaschine, Kühlschrank, Staubsauger, etc.), oder als integrierte Anzeigen in Verschleißungssystemen, etc. verwendet werden.

20 Weiterhin erfindungsgemäß ist die Herstellung der elektrolumineszierenden Elemente in den elektrolumineszierenden Anordnungen, wobei die phosphoreszierenden konjugierten Polymere aus Lösung aufgebracht werden.

25 Zur Herstellung des elektrolumineszierenden Elements wird das lumineszierende Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und aus Lösung, vorzugsweise durch Spincoaten, Giessen, Tauchen, Rakeln, Sieb-, Inkjet-, Flexo- oder Offsetdruck, auf eine geeignete Unterlage aufgebracht. Dieses Verfahren ist gegenüber Auf-

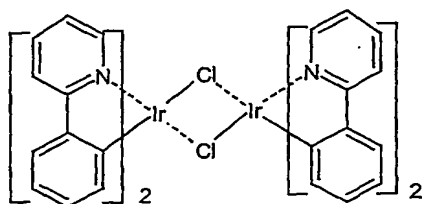
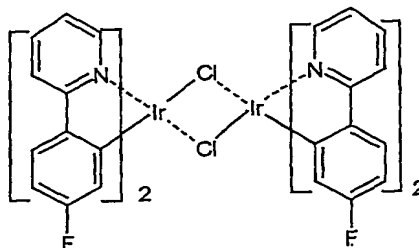
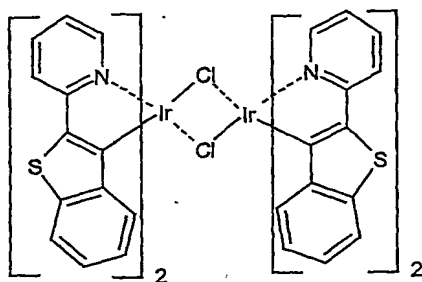
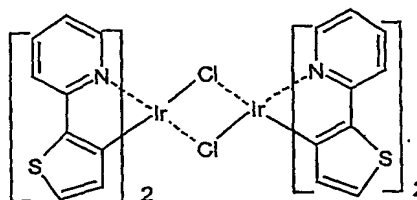
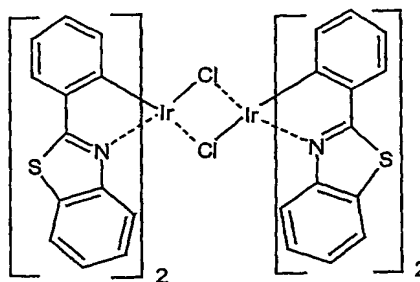
dampfverfahren (z.B. CVD), die bei niedermolekularen Emittermaterialien angewendet werden, aufgrund der höheren Prozessgeschwindigkeiten und der geringeren Menge von produziertem Ausschussmaterial von Vorteil, da eine deutliche Kostenersparnis und Vereinfachung der Prozesstechnik erreicht wird und eine großflächige Applikation ermöglicht wird. Insbesondere Drucktechniken erlauben gezieltes Aufbringen komplizierter Strukturen ohne aufwendige Maskentechnik und Lithographieprozesse.

Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, Ketone, Aromaten, halogenierte Aromaten, halogenierte Kohlenwasserstoffe, etc. oder Mischungen aus diesen. Bevorzugte Lösungsmittel sind Toluol, o-/m-/p-Xylol, Chlorbenzol, Di- und Trichlorbenzol, Chloroform, THF, etc. Die Lösungskonzentrationen an lumineszierenden Polymeren betragen zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 3 Gew.-%. Die Schichtdicke der lichtemittierenden Schicht beträgt 5 nm bis 1 µm, vorzugsweise 5 nm bis 500 nm, besonders bevorzugt 20 nm bis 100 nm.

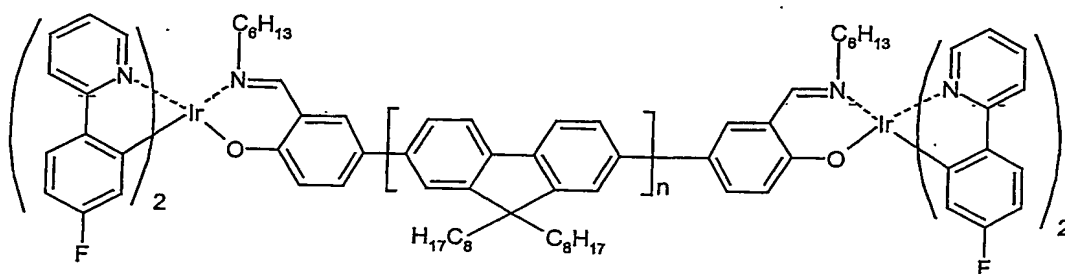
Bei der Unterlage kann es sich z.B. um Glas oder ein Kunststoffmaterial handeln, das mit einer transparenten Elektrode versehen ist. Als Kunststoffmaterial kann z.B. eine Folie aus Polycarbonate, Polyester, wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylen-naphthalat, Copolycarbonate, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyimid, Polyethylen, Polypropylen oder cyclische Polyolefine bzw. cyclische Olefincopolymere, hydrierte Styrolpolymere oder hydrierte Styrolcopolymere eingesetzt werden. Weiterhin kann es sich bei der Unterlage um eine Schichtanordnung handeln, die bereits eine oder mehrere der im prinzipiellen Aufbau einer EL-Anordnung enthaltenen Schichten 1 bis 10 (vgl. Seite 2), vorzugsweise 1 bis 7 enthält, wobei eine Schicht auch die Aufgaben mehrerer dieser Schichten übernehmen kann.

Als transparente Elektroden sind geeignet: Metalloxide, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinnoxid (NESA), Zinkoxid, dotiertes Zinnoxid, dotiertes Zinkoxid, etc.; semitransparente Metallfilme, z.B. Au, Pt, Ag, Cu, etc.; leitfähige Polymerfilme wie

Polythiophene, Polyaniline, etc. Die Dicke der transparenten Elektrode beträgt 3 nm bis etwa mehrere μm , vorzugsweise 10 nm bis 500 nm.

BeispieleEingesetzte Iridium-Precursorkomplexe: $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$  $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$  $(pthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(pthpy)_2$  $(thpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(thpy)_2$  $(btz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(btz)_2$

Beispiel 1: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel (Ia-1) ($Ar^1 = 2,7$ -(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, $R = \text{Hexyl}$, $L^2 = 4\text{-Fluorphenyl-2-pyridin (fpp)}$)



600 mg Ligandpolymer enthaltend 4 mol% unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Endgruppen, 30 mg (0,026 mmol) $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$ und 7,8 mg Natriumcarbonat (0,074 mmol) wurden in einer Mischung aus 42 mL 1,2-Dichlorethan und 8 mL Ethanol für 38 h unter Rückfluss unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach Filtration wurde die Lösung bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (CH_2Cl_2). Die Produktfraktionen wurden aufkonzentriert (15 mL) und durch eintragen in Methanol (800 mL) gefällt. Absaugen und Trocknen im Ölpumpenvakuum lieferte 507 mg Produkt (gelb, faserig).

Das Polymer enthält 4 mol% Endgruppen, d.h. die Iridiumkomplexkonzentration beträgt 4 mol% bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

Das Produkt zeigt eine weiße Lumineszenz bei UV Bestrahlung (366 nm).

GPC (CH_2Cl_2 vs. PS): $M_w = 40100$.

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch 1H NMR (400 MHz in $CDCl_3/TMS$, $25^\circ C$).

Beispiel 2: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel (Ia-1) ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-di-n-octyl)fluorenyl$, $R = Hexyl$, $L^2 = 4-Fluorphenyl-2-pyridin$ (fpp))

Synthese wie in Beispiel 1 beschrieben mit 200 mg Ligandpolymer enthaltend 2 mol% unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Endgruppen ($M_w = 71300$), 5 mg (0,004 mmol) $(Fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(Fpp)_2$, 1,3 mg Natriumcarbonat (0,011 mmol) in einer

Mischung aus 15 mL 1,2-Dichlorethan und 2,8 mL Ethanol. Reaktionsdauer 38 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 123 mg Produkt erhalten (blassgelb, faserig).

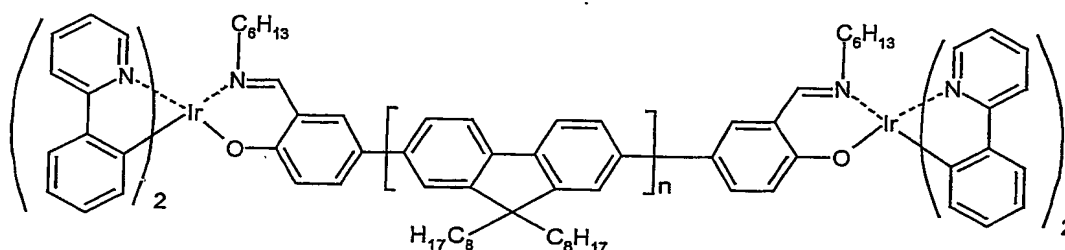
- 5 Identisches Polymer wie in Beispiel 10, abweichend enthält das Polymer in Beispiel 11 nur 2 mol% Endgruppen, d.h. die Iridiumkomplexkonzentration beträgt 2 mol% bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

Das Produkt zeigt eine weiße Lumineszenz bei UV Bestrahlung (366 nm).

- 10 Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

Beispiel 3: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel (Ia-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9'-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = \text{Phenyl-2-pyridin (ppy)}$)

15



Durchführung wie in Beispiel 1 beschrieben mit 170 mg Ligandpolymer enthaltend 2 mol% unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Endgruppen ($M_w = 71300$), 4,3 mg (0,004 mmol) $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$, 1 mg Natriumcarbonat (0,009 mmol) in einer Mischung aus 15 mL 1,2-Dichlorethan und 3 mL Ethanol. Reaktionsdauer 8 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 127 mg Produkt erhalten (gelb, faserig).

Das Polymer enthält 2 mol% Endgruppen, d.h. die Iridiumkomplexkonzentration beträgt 2 mol% bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

Das Produkt zeigt eine weiße Lumineszenz bei UV Bestrahlung (366 nm).

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

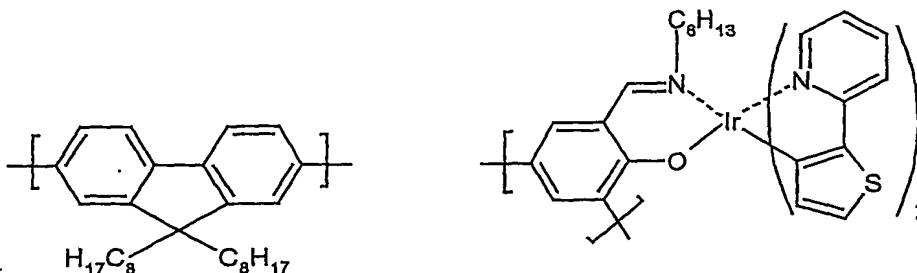
Film-Emissionsspektrum: ($\lambda_{\text{exc}} = 398 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{em}} = 439, 465, 550 \text{ nm}$.

- 5 **Beispiel 4:** Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel (Ia-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7$ -(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = \text{Phenyl-2-pyridin (ppy)}$)

10 Durchführung wie in Beispiel 3 mit 350 mg Ligandpolymer enthaltend 1 mol% unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Endgruppen ($M_w = 122600$), 8,6 mg (0,008 mmol) $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$, 2,2 mg Natriumcarbonat (0,02 mmol) in einer Mischung aus 25 mL 1,2-Dichlorethan und 4 mL Ethanol. Reaktionsdauer 18,5 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 284 mg Produkt erhalten (hellgelb, faserig).

- 15 Identisches Polymer wie Beispiel 3, abweichend enthält das Produkt aus Beispiel 4 nur 1 mol% Endgruppen, d.h. die Iridiumkonzentration beträgt 1 mol% bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

20 **Beispiel 5:** Synthese eines Polymeren mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (Ic-1) und (Id-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7$ -(9,9'-di-*n*-octyl)fluorenyl, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = 2$ -(2-thienyl)pyridin (thpy))



- 25 Durchführung wie in Beispiel 1 beschrieben mit 300 mg Ligandpolymer enthaltend 2,5 mol% 3,5-verknüpfte unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Wiederholungsein-

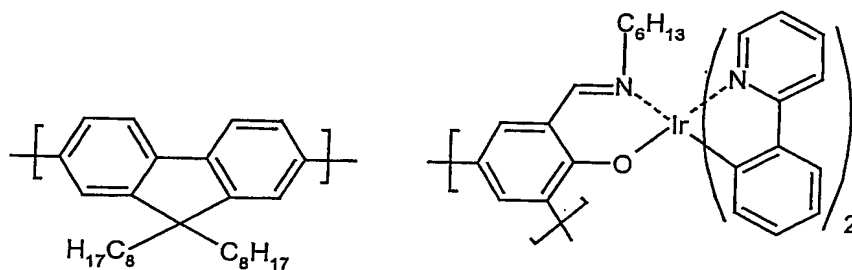
heiten die statistisch in das Polymer eingebaut sind ($M_w = 89700$), 17 mg (0,015 mmol) $(\text{thpy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{thpy})_2$, 1,7 mg Natriummethanolat (0,031 mmol) in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 30 mL Chloroform. Reaktionsdauer 12 h unter Rückfluss. Nach erfolgter Aufarbeitung wurde das Produkt nochmals in CH_2Cl_2 (10 mL) aufgenommen und durch eintragen in eine 1:1 Mischung aus Aceton und Methanol (400 mL) gefällt. Absaugen und Trocknen im Ölpumpenvakuum ergab 232 mg Produkt (gelb, faserig).

Das Polymer enthält 2,5 mol% Iridiumkomplexe in der Polymerhauptkette bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

Produkt zeigt weiße Lumineszenz bei Bestrahlung durch UV (366 nm).

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

Beispiel 6: Synthese eines Polymeren mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (Ic-1) und (Id-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9'-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = \text{Phenyl-2-pyridin (ppy)}$)



Durchführung wie in Beispiel 5 beschrieben mit 300 mg Ligandpolymer enthaltend 2,5 mol% 3,5-verknüpfte unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Wiederholungseinheiten die statistisch in das Polymer eingebaut sind ($M_w = 89700$), 16 mg (0,015 mmol) $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$, 1,7 mg Natriummethanolat (0,031 mmol) in einer

Mischung aus 1 mL Methanol und 20 mL Chloroform. Reaktionsdauer 8 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 189 mg Produkt erhalten (gelb, faserig).

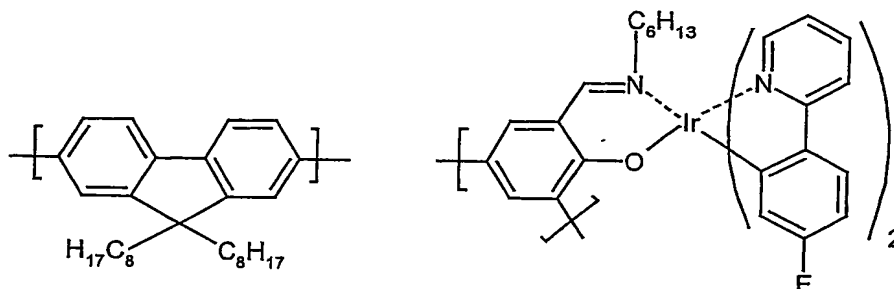
5 Das Polymer enthält 2,5 mol% Iridiumkomplexe in der Polymerhauptkette bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

Das Produkt zeigt eine weiße Lumineszenz bei UV Bestrahlung (366 nm).

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

10

Beispiel 7: Synthese eines Polymeren mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (Ic-1) und (Id-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9'-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = 4\text{-Fluorphenyl-2-pyridin (fpp)}$)



5

Durchführung wie in Beispiel 5 beschrieben mit 300 mg Ligandpolymer enthaltend 2,5 mol% 3,5-verknüpfte unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Wiederholungseinheiten die statistisch in das Polymer eingebaut sind ($M_w = 89700$), 17,1 mg (0,015 mmol) $(\text{fpp})_2\text{Ir}(\text{Cl})_2\text{Ir}(\text{fpp})_2$, 1,7 mg Natriummethanolat (0,031 mmol) in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 20 mL Chloroform. Reaktionsdauer 8 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 175 mg Produkt erhalten (gelb, faserig).

20

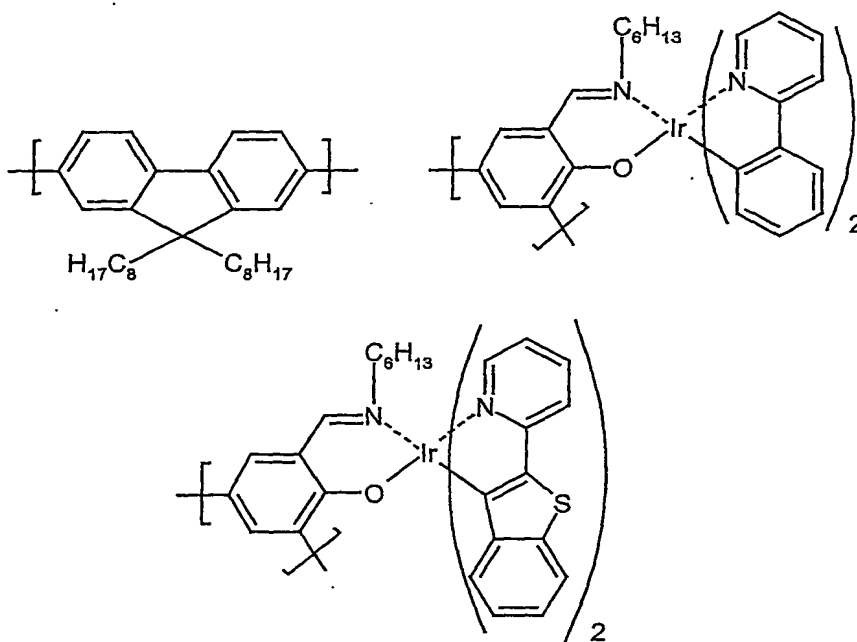
Das Polymer enthält 2,5 mol% Iridiumkomplexe in der Polymerhauptkette bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer.

25

Das Produkt zeigt eine weiße Lumineszenz bei UV Bestrahlung (366 nm).

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

- 5 **Beispiel 8:** Synthese eines Polymeren mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (Ic-1) und verschiedenen Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (Id-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7\text{-(9,9'-di-}n\text{-octyl)fluorenyl}$, $\text{R} = \text{Hexyl}$, $\text{L}^2 = \text{Phenyl-2-pyridin (ppy)}$ bzw. $\text{Benzothienyl-2-pyridin (btp)}$)



10

Durchführung wie in Beispiel 14 beschrieben mit 200 mg Ligandpolymer enthaltend 2,5 mol% 3,5-verknüpfte unkomplexierte Salicyl-N-hexylimin Wiederholungseinheiten die statistisch in das Polymer eingebaut sind, 3,3 mg ($3,1 \mu\text{mol}$) $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$, 0,3 mg ($0,24 \mu\text{mol}$) $(\text{btp})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{btp})_2$, 1 mg Natriummethanolat ($0,02 \text{ mmol}$) in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 20 mL Chloroform. Reaktionsdauer 8 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 106 mg Produkt erhalten (gelb).

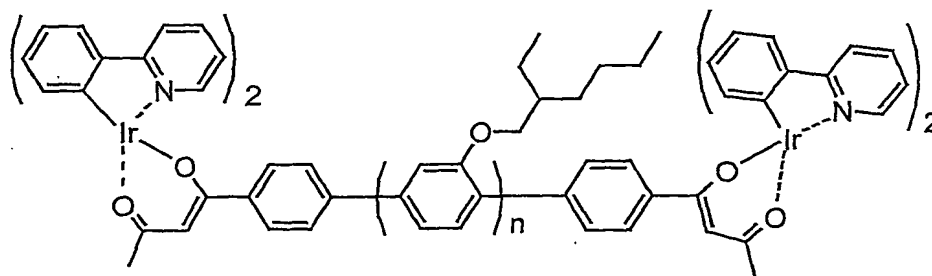
15

Das Polymer enthält insgesamt 2,5 mol% Iridiumkomplexe in der Polymerhauptkette bezogen auf den Fluorenderivat-Anteil im Polymer. Im Polymer sind zwei verschiedene Iridiumkomplexe enthalten, die spektral unterschiedliche Emissionseigenschaften besitzen: Bis(phenyl-2-pyridin)Iridium-salicylimin ((ppy)₂Ir(sal)) und Bis(benzothienyl-2-pyridin)Iridium-salicylimin ((btp)₂Ir(sal)), die statistisch in der konjugierten Polymerhauptkette eingebaut sind. Das Verhältnis von (ppy)₂Ir(sal) zu (btp)₂Ir(sal) beträgt etwa 93 zu 7.

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ¹H NMR (400 MHz in CDCl₃/TMS, 25°C).

Das Produkt zeigt eine weiße Lumineszenz unter der UV Lampe (366 nm).

Beispiel 9: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel (Ia-2) (Ar¹ = 2,5-(2-Ethylhexyloxy)phenylen, R = Methyl, L² = Phenyl-2-pyridin (ppy))



Durchführung wie in Beispiel 5 beschrieben mit 250 mg Ligandpolymer enthaltend 2 mol% Benzoylacetone Ligandengruppen ($M_w = 48300$), 19 mg (0,018 mmol) (ppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(ppy)₂, 3 mg Natriummethanolat (0,055 mmol) in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 15 mL Chloroform. Reaktionsdauer 22 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 206 mg Produkt erhalten (blassgelb, faserig).

Das Polymer enthält 2 mol% Endgruppen, d.h. die Iridiumkomplexkonzentration beträgt 2 mol% bezogen auf den Phenylenderivat-Anteil im Polymer.

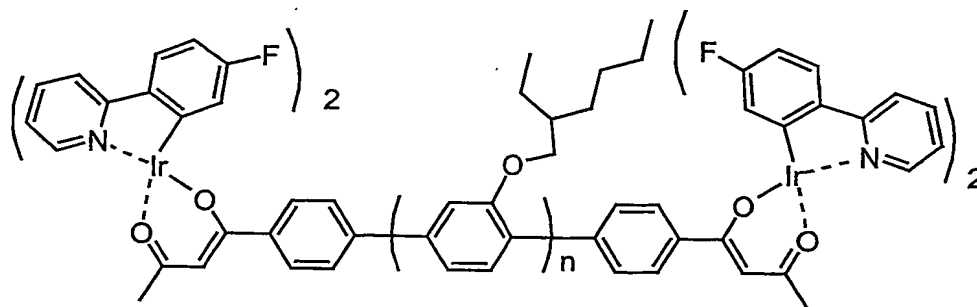
Das Produkt leuchtet unter der UV Lampe (366 nm) weiß.

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

Film-Emissionsspektrum: ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{em}} = 413, 580 \text{ nm}$.

5

Beispiel 10: Synthese eines Polymeren der allgemeinen Formel (Ia-2) ($\text{Ar} = 2,5\text{-(2-Ethylhexyloxy)phenylen}$, $\text{R} = \text{Methyl}$, $\text{L}^2 = 4\text{-Fluorphenyl-2-pyridin (fpp)}$)



10

Durchführung wie in Beispiel 5 beschrieben mit 200 mg Ligandpolymer enthaltend 2 mol% Bezoylacetone Ligandengruppen ($M_w = 48300$), 18,5 mg (0,016 mmol) $(\text{fpp})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{fpp})_2$, 2,5 mg Natriummethanolat (0,04 mmol) in einer Mischung aus 1 mL Methanol und 20 mL Chloroform. Reaktionsdauer 12,5 h unter Rückfluss. Nach Aufarbeitung wurden 170 mg Produkt erhalten (blassgelb, faserig).

15

Das Polymer enthält 2 mol% Endgruppen, d.h. die Iridiumkonzentration beträgt 2 mol% bezogen auf den Phenylenderivat-Anteil im Polymer.

20

Das Produkt leuchtet unter der UV Lampe (366 nm) weiß.

Charakterisierung und Nachweis von erfolgter Komplexierung durch ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3/TMS , 25°C).

Film-Emissionsspektrum: ($\lambda_{\text{exc}} = 373 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{em}} = 413, 597 \text{ nm}$.

Beispiel 11:

Das erfindungsgemäße Polymer aus Beispiel 2 wird als Emitterschicht in einem OLED-Aufbau getestet. Bei der Herstellung des OLED-Aufbaus wird
5 folgendermaßen vorgegangen:

1. Strukturierung der ITO-Substrate:

10 ITO-beschichtetes Glas mit einem Oberflächenwiderstand von 20 Ohm/sq (MDT, Merck KgaA) wird in 50mm x 50mm – große Substrate geschnitten und mit Photoresisttechnik und anschließendem Abätzen strukturiert, so dass 2 mm breite und ca. 10 mm lange ITO-Stege stehen bleiben.

2. Reinigung der ITO-Substrate:

15 Die Substrate werden manuell mit Aceton-getränkten Tüchern abgewischt und danach in 3%iger wässriger Mukasollösung im Ultraschallbad 15 min lang gereinigt. Danach werden die Substrate mit destilliertem Wasser 10 x gespült und anschließend in einer Zentrifuge trocken geschleudert.

3. Aufbringen der Baytron® P –Schicht (lochinjizierende Schicht):

20 Etwa 10ml der 1,6%igen Polyethyldioxythiophen/Polysulphonsäure-Lösung (H.C.Starck GmbH, Baytron® P TP AI 4083) werden filtriert (Millipore HV, 0,45µm). Das gereinigte Substrat wird anschließend auf der Lackschleuder gelegt und die filtrierte Lösung wird auf die ITO-beschichtete Seite des Substrats verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 2500
25 U/min über den Zeitraum von 2 min bei geschlossenem Deckel abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 50 nm (Tencor, Alphastep 500)

4. Aufbringen der Emitterschicht (lichtemittierende Schicht):

30 Das in Beispiel 2 beschriebene Polymer wird in Chloroform gelöst (1 Gew%). Die Lösung wird filtriert (Millipore HV, 0,45µm) und auf der getrockneten Baytron® P

Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 3000 U/min über den Zeitraum von 30 sec abgeschleudert (Spincoater Convac), wobei der Deckel über dem Chuck nach 10sec abgehoben wird. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke aus Baytron® P Schicht und Emitterschicht beträgt 150 nm.

5. Aufbringen der Metallkathode:

Auf das organische Schichtsystem wird eine Metallelektrode gedampft. Die dafür eingesetzte Aufdampfanlage (Edwards) ist in einer Inertgas-Glovebox (Braun) integriert. Das Substrat wird mit der organischen Schicht nach unten auf eine Bedampfungsmaske mit 1mm breiten und ca. 10mm langen Schlitzten gelegt. Aus zwei Aufdampfschiffchen werden bei einem Druck von $p = 10^{-3}$ Pa nacheinander eine 30 nm dicke Ca-Schicht und anschließend eine 200 nm Ag-Schicht aufgedampft. Die Aufdampfzeiten betragen 10 Å/sec für Ca und 20 Å/sec für Ag.

6. Charakterisierung der OLED:

Die beiden Elektroden der organischen LED werden über elektrische Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit der ITO-Elektrode, der negative Pol ist mit der Metall-Elektrode verbunden. Die Abhängigkeit des OLED-Stroms und der Elektrolumineszenz-Intensität von der Spannung werden aufgezeichnet. Der Nachweis der Elektrolumineszenz erfolgt mit einer Photodiode (EG&G C30809E). Die Spannungspulsdauer beträgt jeweils 300msec. Die Wartezeit zwischen den Spannungspulsen beträgt 1 sec. Anschließend wird die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz (EL) mit einem Glasfaser-Spektrometerkarte (Sentronic CDI-PDA) gemessen. Die Leuchtdichtemessung erfolgt mit einem Luminanzmeter (LS 100 Minolta) . Alle OLED-Charakterisierungen werden in der Glove-Box unter inerten Bedingungen durchgeführt.

Ergebnis:

5 Ab 4 V lässt sich Elektrolumineszenz nachweisen. Bei 12 V beträgt die Stromdichte 1.3 A/cm^2 und die Leuchtdichte beträgt 180 cd/m^2 (Effizienz bei 12 V: $\eta = 0.014 \text{ cd/A}$). Aus dem Elektrolumineszenz-Spektrum werden folgende Farbkoordinaten nach CIE berechnet: $x = 0.28$, $y = 0.31$. Damit liegt der Farbort nahe am Unbuntpunkt und die Emission wirkt weiß.

Beispiel 12:

10 Das erfindungsgemäße Polymer aus Beispiel 4 wird als Emitterschicht in einem OLED-Aufbau getestet. Die Vorgehensweise entspricht der in Beispiel 11 mit Ausnahme von Unterpunkt 4:

4. Aufbringen der Emitterschicht:

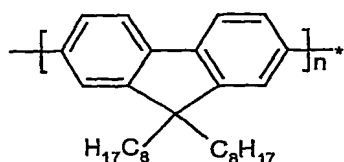
15 Das in Beispiel 4 beschriebene Polymer wird in Toluol gelöst (1 Gew%). Die Lösung wird filtriert (Millipore HV, $0,45 \mu\text{m}$) und auf der getrockneten Baytron® P Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 600 U/min über den Zeitraum von 30 sec bei offenem Deckel abgeschleudert (Spincoater K.Süss RC-13). Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke aus Baytron® P Schicht und Emitterschicht beträgt 150 nm.

Ergebnis:

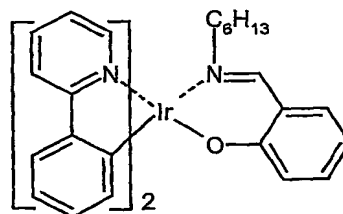
25 Ab 4 V lässt sich Elektrolumineszenz nachweisen. Bei 11.8 V beträgt die Stromdichte 300 mA/cm^2 und die Leuchtdichte beträgt 260 cd/m^2 (Effizienz bei 11.8 V: $\eta = 0.087 \text{ cd/A}$). Aus dem Elektrolumineszenz-Spektrum werden folgende Farbkoordinaten nach CIE berechnet: $x = 0.29$, $y = 0.31$. Damit liegt der Farbort nahe am Unbuntpunkt und die Emission wirkt weiß.

Beispiel 13:

Das erfindungsgemäße Polymer aus Beispiel 3 wird als Emitterschicht in einem OLED-Aufbau (OLED-a) getestet. Zum Vergleich wird ein OLED-Aufbau mit reinem Polyfluoren, dass mit 2 mol% Bis(phenyl-2-pyridin)-Iridium-(salicyl-N-hexylimin) geblendet wird, getestet (OLED-b). Beide Emittersysteme enthalten gleiche Anteile (2 mol%) an Ir-Komplexen.



Polyfluoren

Bis(phenyl-2-pyridin)-Iridium-
(salicyl-N-hexylimin)

Vorgehensweise entsprechend Beispiel 11 mit Ausnahme von Unterpunkt 4:

4a. Aufbringen des erfindungsgemäßen Polymers aus Beispiel 3 als Emitterschicht

Das in Beispiel 3 beschriebene Polymer wird in Toluol gelöst (1 Gew%). Die Lösung wird filtriert (Millipore HV, 0,45µm) und auf der getrockneten Baytron® P verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 400 U/min über den Zeitraum von 30 sec bei geschlossenem Deckel abgeschleudert (Spincoater K.Süss RC-13). Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke aus Baytron® P Schicht und Emitterschicht beträgt 150 nm.

4b. Aufbringen des Polymer-Blends als Emitterschicht

69.5 mg (179,1 μmol Fluorenylenwiederholungseinheiten) des Polyfluorens und 2.4 mg (3,4 μmol) Bis(phenyl-2-pyridin)-Iridium-(salicyl-N-hexylimin) werden in 28,69 g Chloroform gelöst. Die Lösung wird filtriert (Millipore HV, 0,45 μm) und auf der getrockneten Baytron® P Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 200 U/min über den Zeitraum von 30 sec abgeschleudert (Spincoater K.Süss RC-13). Dabei wird der Deckel nach 10 sec angehoben. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke aus Baytron® P Schicht und Emitterschicht beträgt 150 nm.

Die entsprechend 4a und 4b hergestellten Schichtaufbauten OLED-a und OLED-b werden gemeinsam mit einer Metallschicht als Kathoden, wie in Beispiel 11 beschrieben, bedampft.

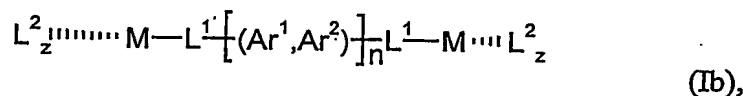
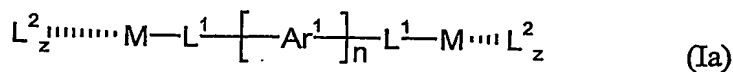
Ergebnis:

Elektrolumineszenz läßt sich bei OLED-a schon ab 4 V im OLED-b erst ab 5 V nachweisen. Bei 12 V beträgt der Strom und die Leuchtdichte 85 mA/cm² bzw. 170 cd/m² für OLED-a und 500 mA/cm² bzw. 110 cd/m² für OLED-b (Effizienz bei 12 V: $\eta = 0.2 \text{ cd/A}$ (OLED-a) bzw. $\eta = 0.022 \text{ cd/A}$ (OLED-b)). Aus dem Elektrolumineszenz-Spektrum werden folgende Farbkoordinaten nach CIE berechnet: $x = 0.38$, $y = 0.44$ (OLED-a) bzw. $x = 0.35$, $y = 0.34$ (OLED-b).

Mit diesem Vergleichsbeispiel wird gezeigt, dass die kovalente Anbindung des Ir-Komplex zu effizienteren OLEDs führt als die Mischung des Ir-Komplex mit dem Polymer. Beispielsweise zeigt OLED-a eine 10-fach höhere Effizienz als OLED-b.

Patentansprüche

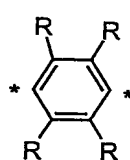
1. Lumineszierendes Polymer, dadurch gekennzeichnet, dass es eine konjugierte Hauptkette besitzt und wenigstens einen Metallkomplex kovalent gebunden enthält, wobei die Lumineszenz eine Kombination aus der Fluoreszenz der konjugierten Hauptkette und der Phosphoreszenz des oder der kovalent gebundenen Metallkomplexe(s) ist.
2. Lumineszierendes Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es weißes Licht emittiert.
3. Lumineszierendes Polymer gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es Licht emittiert, das durch einen Farbort von $x = 0,33 \pm 0,13$ und $y = 0,33 \pm 0,13$ im Chromatizitätsdiagramm gemäß CIE 1931 definiert ist.
4. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Metallkomplex(e), die gleich oder verschieden sein können, kovalent an die Kettenenden der konjugierten Hauptkette gebunden sind.
5. Lumineszierendes Polymer gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Struktur der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) besitzt,



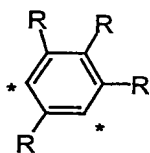
wobei

5

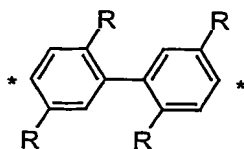
Ar^1 für gegebenenfalls substituierte Phenyleneinheiten (IIa) oder (IIb), Biphenyleneinheiten (IIc), Fluorenyleneinheiten (IIId), Dihydroindeno-fluorenyleneinheiten (IIe), Spirobifluorenylen (IIIf), Dihydrophenanthryleneinheiten (IIg) oder Tetrahydropyrenyleneinheiten (IIh) steht,



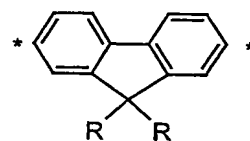
(IIa)



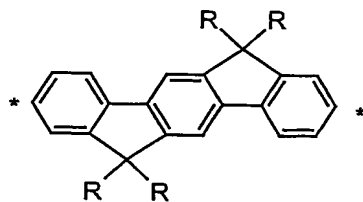
(IIb)



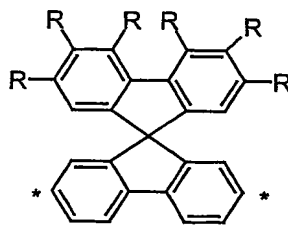
(IIc)



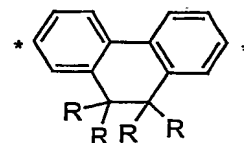
(IIId)



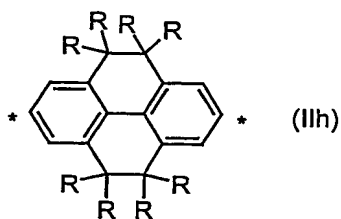
(IIe)



(IIIf)

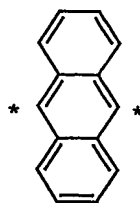


(IIg)

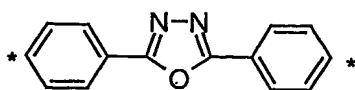


(IIh)

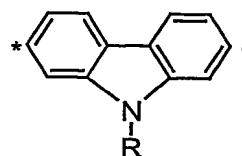
Ar^2 von Ar^1 verschieden ist und für Einheiten ausgewählt aus (IIa) bis (IIq) steht,



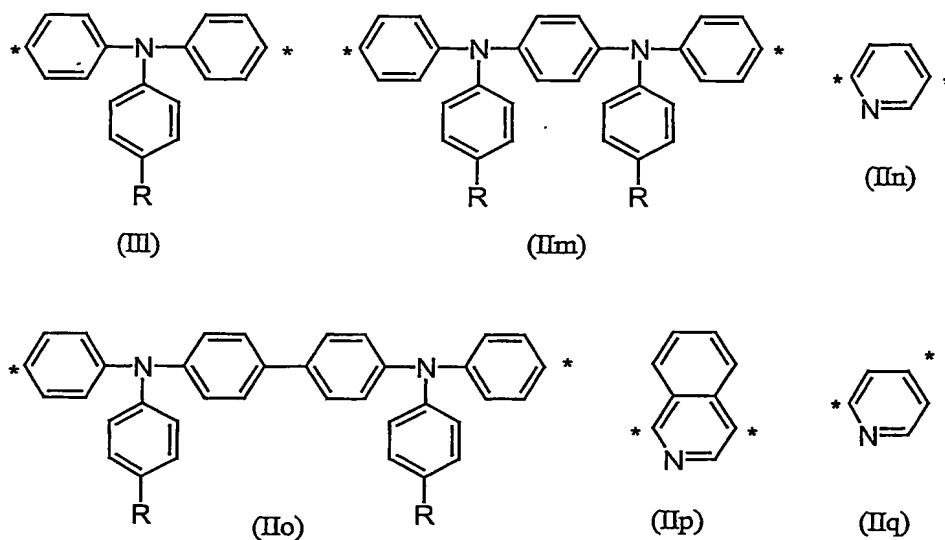
(IIi)



(IIj)

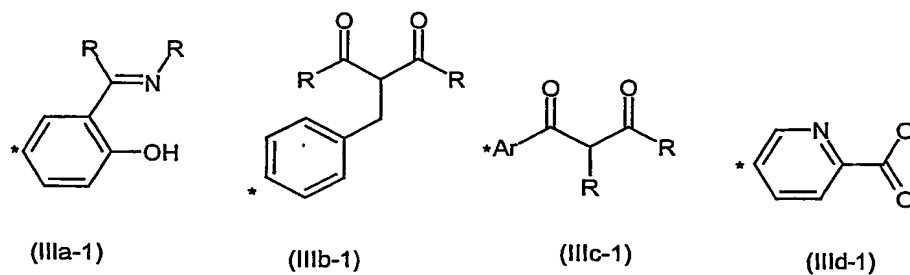


(IIk)



L^1 und L^2 jeweils gleich oder verschieden sind und

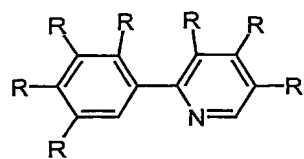
L^1 ein Ligand der Formeln (IIIa-1) bis (IIId-1) ist,



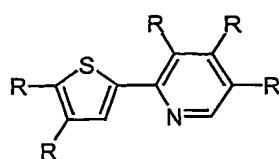
worin

Ar für gegebenenfalls substituierte Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Thienylen und Fluorenylen Einheiten steht,

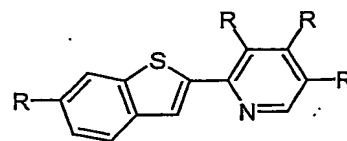
L^2 unabhängig von L^1 ein Ligand ausgewählt aus Einheiten der Formeln (IVa-1) bis (IVy-1) ist,



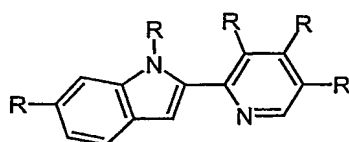
(IVa-1)



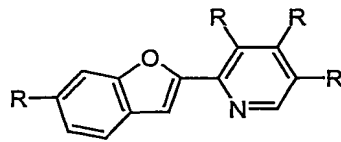
(IVb-1)



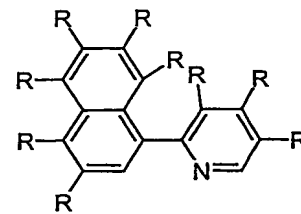
(IVc-1)



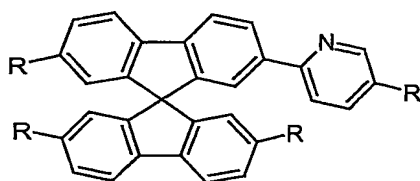
(IVd-1)



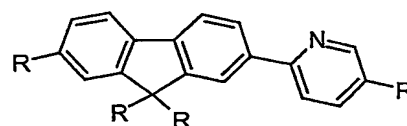
(IVe-1)



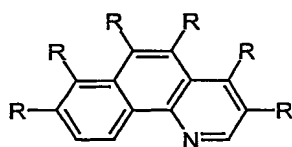
(IVf-1)



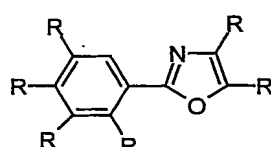
(IVg-1)



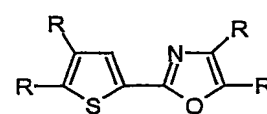
(IVh-1)



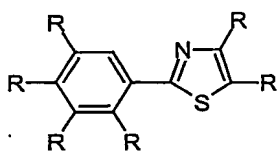
(IVi-1)



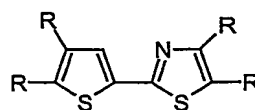
(IVj-1)



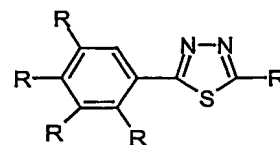
(IVk-1)



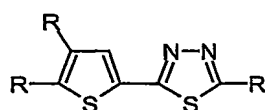
(IVl-1)



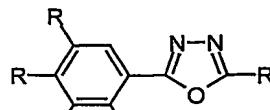
(IVm-1)



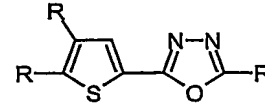
(IVn-1)



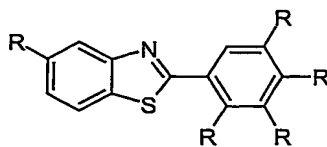
(IVo-1)



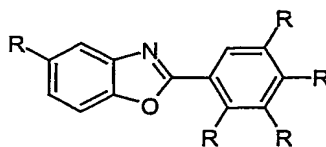
(IVp-1)



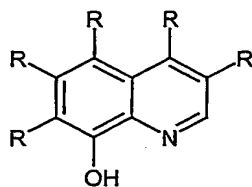
(IVq-1)



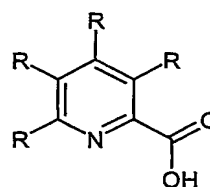
(IVr-1)



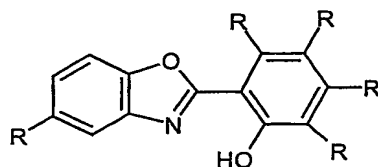
(IVs-1)



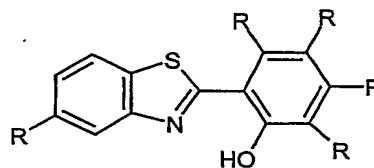
(IVt-1)



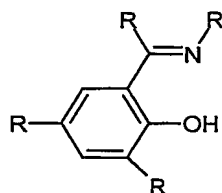
(IVu-1)



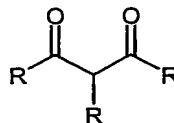
(IVv-1)



(IVw-1)



(IVx-1)



(IVy-1)

die Liganden L^1 und L^2 das Metall M chelatartig komplexieren,

M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II) oder Rhodium(III) steht,

5

n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000 steht,

z für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und

10

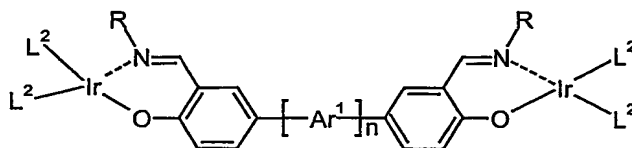
R gleiche oder verschiedene Reste sind und unabhängig voneinander für H, F, CF_3 , eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine

5

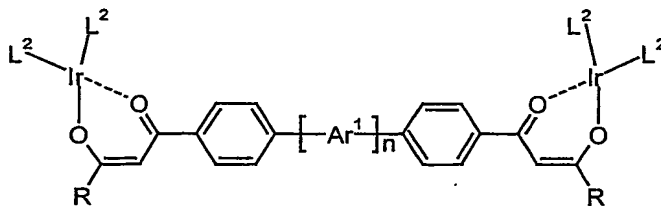
lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe
eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe, eine gegebenen-
falls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} -Aryleinheit und/oder eine
gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis
9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe
Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen.

6. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet, dass es eine Struktur der allgemeinen Formeln (Ia-1)
bis (Ib-2) besitzt

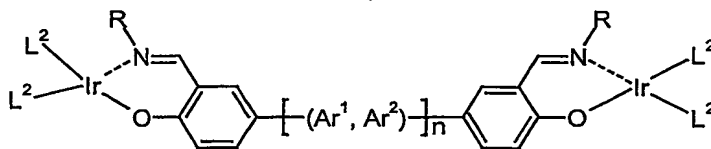
10



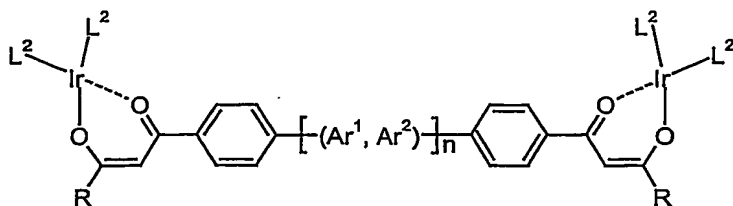
(Ia-1)



(Ia-2)



(Ib-1)



(Ib-2)

worin

R für eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C₁-C₂₂-Alkylgruppe steht und

5

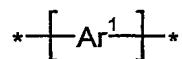
n, Ar¹, Ar² und L² die in Anspruch 5 genannte Bedeutung haben.

7. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Metallkomplex(e), die gleich oder verschieden sein können, kovalent an die konjugierte Hauptkette gebunden sind.

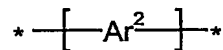
10

8. Lumineszierendes Polymer gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es n wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln (Ic-1) und (Id) oder (Ic-1), (Ic-2) und (Id) enthält,

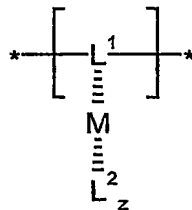
15



(Ic-1)



(Ic-2)



(Id)

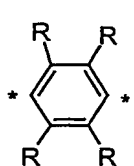
20

wobei

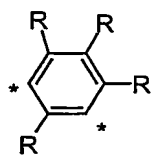
Ar¹ für gegebenenfalls substituierte Phenyleneinheiten (IIa) oder (IIb), Biphenyleneinheiten (IIc), Fluorenyleneinheiten (IId), Dihydroindeno-fluorenyleneinheiten (IIe), Spirobifluorenylen (IIf), Dihydrophen-

25

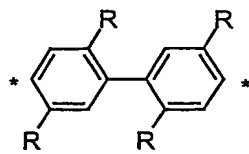
anthryleneinheiten (IIg) oder Tetrahydropyrenyleneinheiten (IIh) steht,



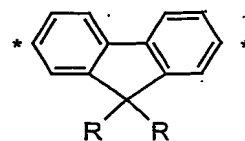
(IIa)



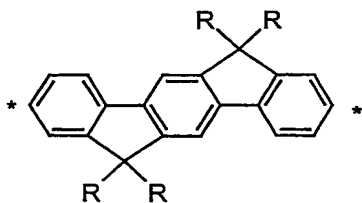
(IIb)



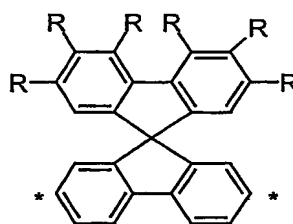
(IIc)



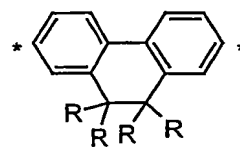
(IIId)



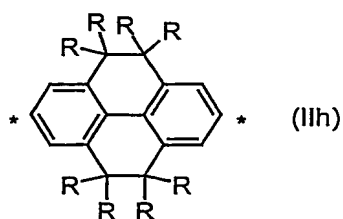
(IIe)



(IIIf)



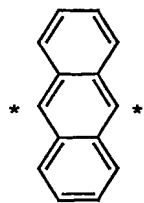
(IIg)



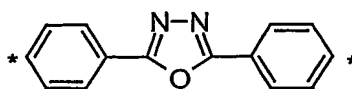
(IIh)

5

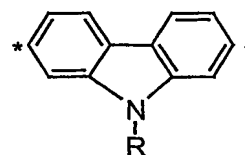
Ar^2 von Ar^1 verschieden ist und für Einheiten ausgewählt aus (IIa) bis (IIq) steht,



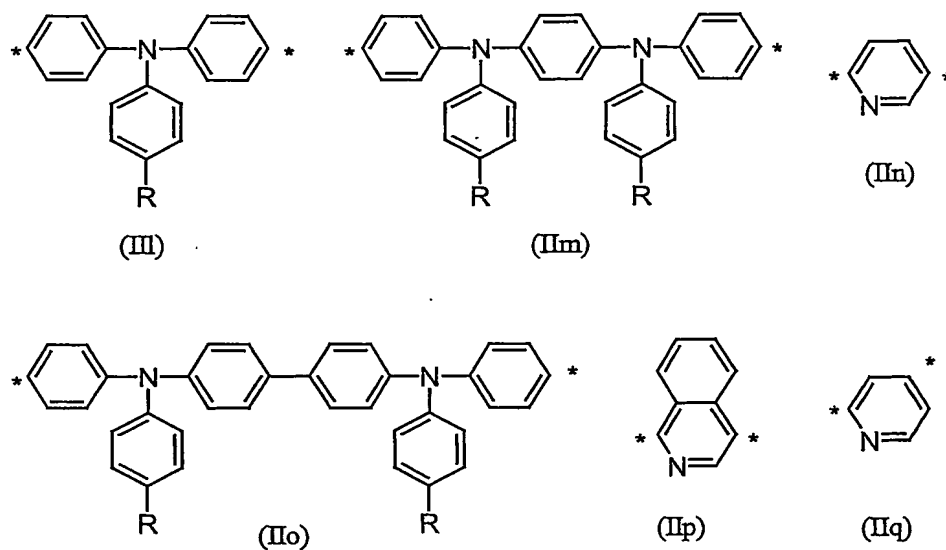
(IIIi)



(IIIj)



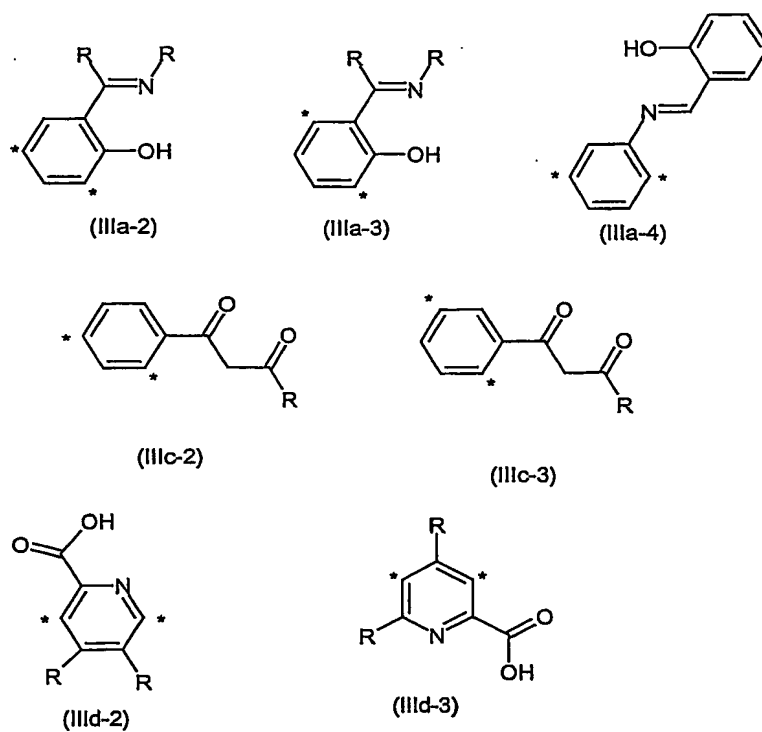
(IIIk)

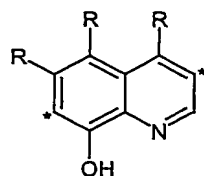


L^1 und L^2 jeweils gleich oder verschieden sind und

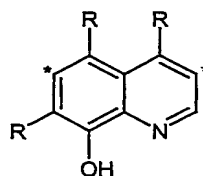
5

L^1 ein Ligand der Formel (IIIa-2) bis (IIIi-1) ist,

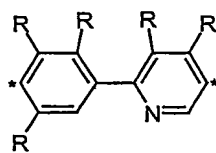




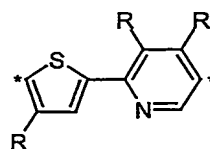
(IIIe-1)



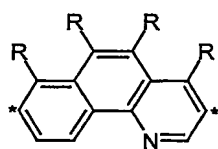
(IIIe-2)



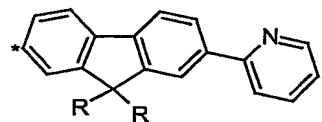
(IIIff-1)



(IIIg-1)

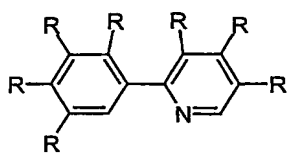


(IIIh-1)

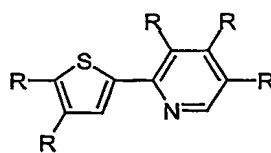


(IIIi-1)

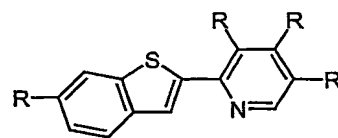
L^2 unabhängig von L^1 ein Ligand ausgewählt aus Einheiten der Formeln (IVa-1) bis (IVy-1) ist,



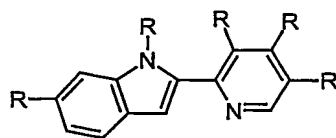
(IVa-1)



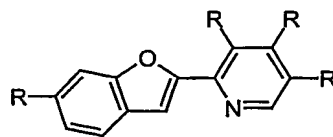
(IVb-1)



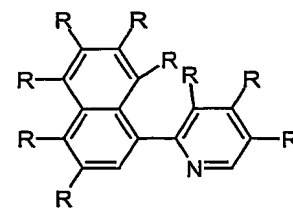
(IVc-1)



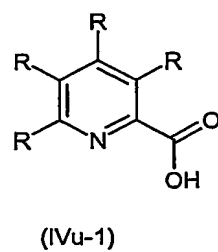
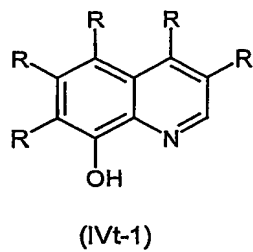
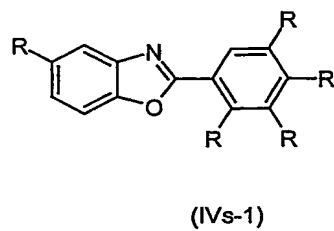
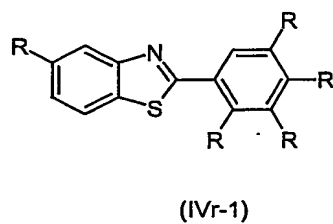
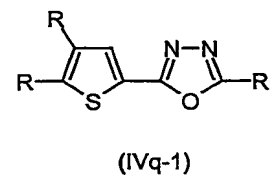
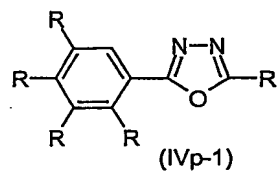
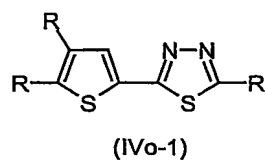
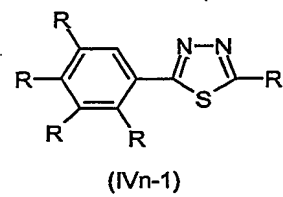
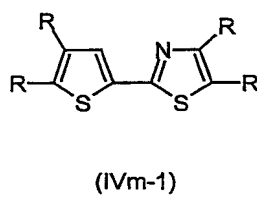
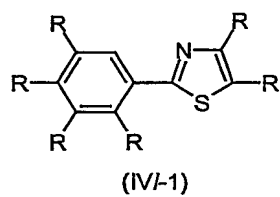
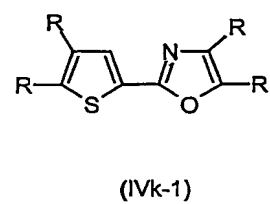
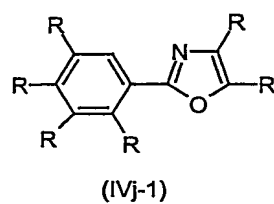
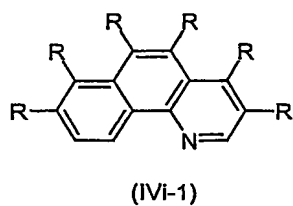
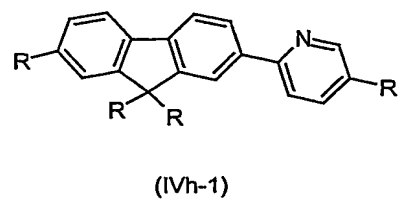
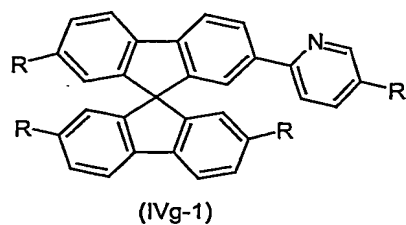
(IVd-1)

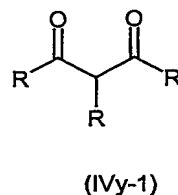
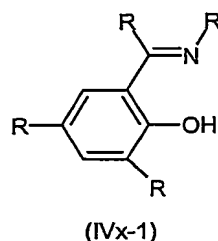
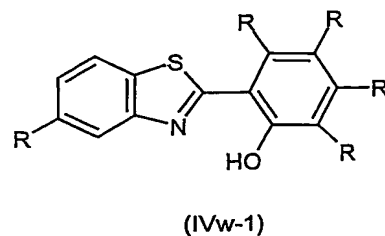
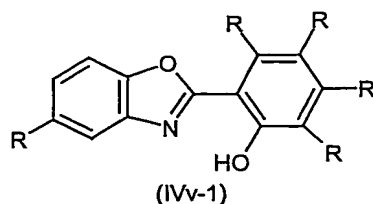


(IVe-1)



(IVf-1)





die Liganden L^1 und L^2 das Metall M chelatartig komplexieren,

M für Iridium(III), Platin(II), Osmium(II) oder Rhodium(III) steht,

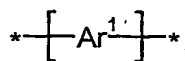
n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 000 steht,

5 z für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und

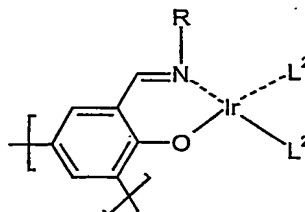
10 R gleiche oder verschiedene Reste sind und unabhängig voneinander für H, F, CF_3 , eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{22} -Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte C_5 - C_{20} -Aryleinheit und/oder eine gegebenenfalls C_1 - C_{30} -alkylsubstituierte Heteroaryleinheiten mit 5 bis 9 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Ringheteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stehen.

15

9. Lumineszierendes Polymer gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es n wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formeln (Ic-1) und (Id-1) enthält,



(Ic-1)



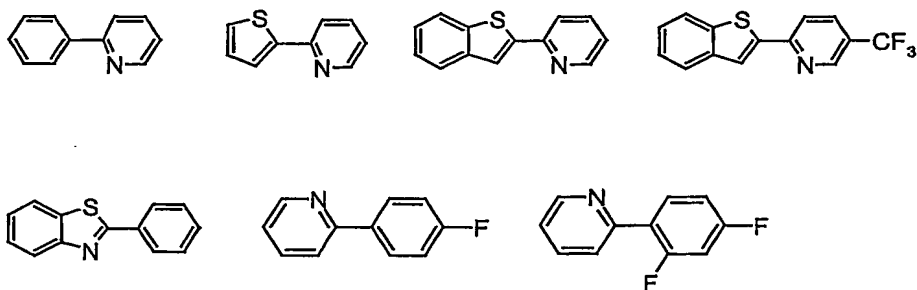
(Id-1)

worin

- 5 R für eine lineare oder verzweigte $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte teil- oder perfluorierte $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkylgruppe steht und

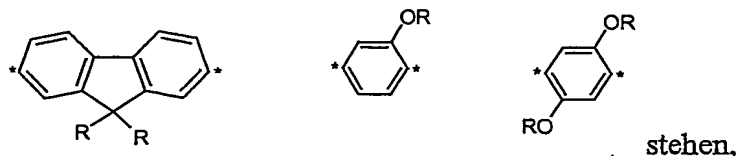
n , Ar^1 und L^2 die in Anspruch 8 genannte Bedeutung haben.

- 10 10. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass L^2 für Liganden ausgewählt aus Einheiten der Formeln



- 15 steht.

11. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander für Einheiten der Formeln



worin

R für eine lineare oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylgruppe steht.

5

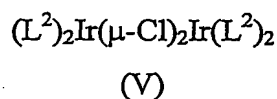
12. Lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass n für eine ganze Zahl von 10 bis 5000, bevorzugt 20 bis 1000, besonders bevorzugt 40 bis 500 steht.

10

13. Verfahren zur Herstellung lumineszierender Polymere gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass unkomplexierte Ligandpolymere mit Iridium(III)-, Platin(II)-, Osmium(II)- oder Rhodium(III)-Precursorkomplexen komplexiert werden.

15

14. Verfahren zur Herstellung lumineszierender Polymere gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass unkomplexierte Ligandpolymere mit Iridium(III)-Precursorkomplexen der allgemeinen Formel (V),



20

wobei L² die in wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 10 genannte Bedeutung hat,

25

komplexiert werden.

15. Verwendung der lumineszierenden Polymere gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12 als Emittter in lichtemittierenden Bauteilen.

16. Elektrolumineszierende Anordnung, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens ein lumineszierendes Polymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12 enthält.
- 5 17. Herstellung der elektrolumineszierenden Elemente in den elektrolumineszierenden Anordnungen gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierenden Polymere gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12 aus Lösung aufgebracht werden.

Lumineszierende konjugierte Polymere und deren Anwendung in elektro-
lumineszierenden Anordnungen

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft lumineszierende konjugierte Polymere, deren Emission eine Kombination von Fluoreszenz der Polymerkette und Phosphoreszenz kovalent gebundener Metallkomplexe ist, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Anwendung in elektrolumineszierenden Anordnungen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.